SERIE A, n° 3955

N° d'ordre :

4806

T H E S E S

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITE DE PARIS

pour obtenir

Le Grade de DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Joydeb MUKERJI

1ère THESE. - "DIAGRAMME DE PHASE DU SYSTEME TERNAIRE $CaO-CaF_2$-2 $CaO.SiO_2$".

2ème THESE. - Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 27 Juin 1962 devant la Commission d'examen.

MM. BENARD Président

CURIEN, LACOMBE Examinateurs

SERIE A, n° 3955

N° d'ordre :

4806

T H E S E S

présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITE DE PARIS

pour obtenir

Le Grade de DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Joydeb MUKERJI

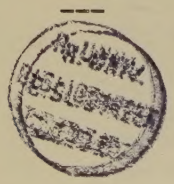
1ère THESE. - "DIAGRAMME DE PHASE DU SYSTEME TERNAIRE $CaO-CaF_2-2\ CaO.SiO_2$".

2ème THESE. - Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 27 Juin 1962 devant la Commission d'examen.

MM. BENARD Président

CURIEN, LACOMBE Examinateurs



(Janvier 1962)

FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE PARIS

- P R O F E S S E U R S -

Doyen ..... M. ZAMANSKY.

G. JULIA	T	Analyse supérieure et Algèbre supérieure
DE BROGLIE	T	Théories physiques
PRENANT	T	Anatomie et Histologie comparées
GRASSE	T	Evolution des êtres organisés
PREVOST	T	Chimie organique
CHAUDRON	T	Chimie appliquée
WYART	T	Minéralogie et Cristal.
TESSIER	T	Zoologie
MANGENOT	T	Biologie vég. (Orsay)
AUGER	T	Physique quantique et Relativité
MONNIER	T	Physiologie Générale
PIVETEAU	T	Paléontologie
ROCARD	T	Physique (E.N.S.)
CARTAN	T	Mathématiques (E.N.S.)
LAFFITTE	T	Chimie Générale
FAVARD	T	Géométrie supérieure
COULOMB	T	Physique du Globe
Melle COUSIN	T	Biologie animale (SPCN)
CHRETIEN	T	Chimie minérale
DRACH	T	Zoologie
KASTLER	T	Physique (E.N.S.)
EPHRUSSI	T	Génétique
RIVIERE	T	Géologie SPCN et sédim.
GAUTHERET	T	Biologie vég. (P.C.B.)
LUCAS R.	T	Recherches Physiques
THOMAS A.	T	Biologie cellulaire
ARNULF	T	Optique appliquée
MORAND	T	Physique Enseignement
SOLEILLET	T	Physique (P.C.B.)
FORTIER	T	Mécanique exp. des Fluides
DANJON	T	Astronomie
PETIT	T	Biologie maritime
QUENEY	T	Météorologie et dynamique atmosphérique
GALLIEN	T	Embryologie
EICHHORN	T	Botanique
DE CUGNAC	T	Biologie végétale (SPCN)
Melle CAUCHOIS	T	Chimie Physique
THELLIER	T	Physique du Globe
L'HERITIER	T	Biologie Générale (Orsay)
GRIVET	T	Radioélectricité (Orsay)
PONCIN	T	Mécanique Générale
DUBREIL	T	Arithmétique et théorie des Nombres
QUELET	T	Chimie organique
CAGNIARD	T	Géophysique appliquée
CHAMPETIER	T	Chimie macromoléculaire
CUVILLIER	T	Micropaléontologie
JUNG	T	Pétrographie
TRILLAT	T	Microscopie et diffraction électronique
WIEMANN	T	Chimie organique et struc.
JACQUINOT	T	Spectroscopie et physique céleste (Orsay)
VASSY	T	Physique de l'atmosphère
DESTOUCHES	T	Théories Physiques
AMIEL	T	Chimie générale
HOCART	T	Minérologie et Cristallog.
J.P. MATHIEU	T	Physique (Optique)
COUTEAUX	T	Biologie animale (P.C.B.)
MAY	T	Zoologie (Orsay)
CHOQUET	T	Théorie des fonctions et Topologie
FELDMANN	T	Biologie végétale marine
GUINIER	T	Physique des solides (Orsay)
JOST	T	Physiologie comparée
FORTET	T	Calcul des Probabilités et Physique mathématique
SCHWARTZ	T	Calcul diff. et Intégral
CHOUARD	T	Physiologie végétale
MALAVARD	T	Aviation (Techn. Aéronaut.)
BRELOT	T	Calcul diff. et Intégral
NORMANT	T	Synthèse organique générale
BENARD	T	Chimie minérale
BUVAT	T	Botanique (E.N.S.)
DUGUE	T	Statistiques Mathématiques
SOULAIRAC	T	Psychophysiologie
ULRICH	T	Physiologie végétale
MARECHAL	T	Optique théorique et Appl.
KIRRMANN	T	Théories Chimiques
CHADEFAUD	T	Botanique
Melle LE BRETON	T	Physiologie de la nutri.
SALEM	T	Mathématiques générales
LELONG	T	Applic. de l'analyse à la géométrie
DEVILLER	T	Anatomie et Histologie Comp.
EHRESMANN	T	Topologie algébrique
FRANCON	T	Physique (S.P.C.N.)
GLANGEAUD	T	Géographie phys. et Géologie dynamique
GODEMENT	T	Mathématiques (M.P.C.)
PISOT	T	Tech. Mathém. de la Phys.
ROCH	T	Géologie
SCHATZMAN	T	Astrophysique
TERMIER	T	Paléontologie stratig.
ZAMANSKY	T	Mathématiques générales
LENNUIER	T	Physique (M.G.P.)
RIZET	T	Génétique (Orsay)
ROUTHIER	T	Géologie appliquée
Mme TONNELAT	T	Physique théorique
DIXMIER	T	Mathématiques (M.P.C.)
SOUCHAY	T	Chimie générale
AIGRAIN	T	Electrotechnique générale
BRUSSET	T	Chimie systématique
M. LEVY	T	Physique théorique des hautes énergies (Orsay)
Mme CHAIX	T	Chimie biologique
Mme HUREL-PY	T	Biologie végétale (PCB)
PIAUX	T	Chimie (M.C.P.)
BRUN	T	Mécan. théorique des Fluides
LEDERER	T	Chimie biologique
Mme DUBREIL	T	Mathém. (Agrégation)
Mme LELONG	T	Mathématiques (E.N.S.)

BELLAIR	T	Géologie (S.P.C.N.)
COTTE	T	Physique électricité
DUBOIS J.E.	T	Chimie organique
LAMOTTE	T	Zoologie (E.N.S.)
MICHEL A.	T	Chimie minérale (Orsay)
OLMER	T	Energétique générale
ROUAULT	T	Electricité (Orsay)
GAUTHIER	T	Mécanique appliquée
BARCHEWITZ	T	Chimie Physique
BROSSEL	T	Physique atomique
BUSER	T	Physiologie comparée
CAMUS	T	Physiologie vég. BMPV
CASTAING	T	Physique (Orsay)
CURIEN	T	Minéralo. et Cristallog.
MOYSE	T	Physiologie végé. (Orsay)
NOIROT	T	Evolution des êtres Org.
PANNETIER	T	Chimie générale (Orsay)
POSSOMPES	T	Zoologie
PULLMANN	T	Chimie théorique
TEILLAC	T	Physique Nucl. et Radioactivité
TONNELAT	T	Biologie Physico-chim.
VILLE	T	Econométrie
WILLEMART	T	Chimie (P.C.B.)
DODE	T	Chimie (Orsay)
FREYMANN	T	Recherches Physiques
GUINOCHET	T	Biol. vég. SPCN (Orsay)
ROLLET	T	Chimie (P.C.B.)
Melle JOSIEN	T	Chimie S.P.C.N.
CHEVALLEY	T	Géométrie algébrique et théorie des groupes
ARNOULT	T	Electronique (Orsay)
CHAPELLE	T	Physique (Orsay)
DELANGE	T	Mathématiques (Orsay)
DENY	T	Mathématiques Géné. (Orsay)
GERMAIN	T	Mécan. théor. des Fluides
LUCAS G.	T	Géologie
ALLARD	T	Chimie Physique
BERTHELOT	T	Phys. Fondamentale des Hautes Energies (Orsay)
BRICART	T	Météorologie et phys. de l'atmosphère
Mme ALBE-FESSARD	T	Psychophysiologie
FRIEDEL	T	Physique des solides (Orsay)
M. JULIA	T	Etudes des molécules naturelles complexes
LENDER	T	Biol. animale (SPCN) Orsay
MAGAT	T	Physico-chimie des radioéléments
Melle QUINTIN	T	Electrochimie
MONOD	T	Chimie du métabolisme
BENOIT	T	Physiol. animale (Orsay)
DE POSSEL	T	Analyse numérique
CHARLOT	T	Chimie analytique
HAISSINSKY	T	Radiochimie
LEMEE	T	Physiol. vég. BMPV (Orsay)
GUERIN	T	Chimie M.P.C. (Orsay)

SECRETAIRE GENERAL .... R. POULLAIN.

CHATELET	T	Chimie (P.C.B.)
JEAN	T	Physique nucléaire (Orsay
MATTLER	T	Physique S.P.C.N.
MICHEL L.	T	Phys. Théor. des Htes Energies (Orsay)
BERGERARD	T	Zoologie (Orsay)
BERTEIN	T	Electronique (Orsay)
BOUISSIERES	T	Chimie des Radioéléments (Orsay)
Mme COUTURE	T	Thermodynamique et Mécanique Physique
ELLENBERGER	T	Géologie appl. s/le terr.
FRANC	T	Biol. animale (P.C.B.)
SCHNELL	T	Botanique tropicale (Orsay)
STOLKOWSKI	T	Physiologie générale
ACHER	T	Chimie Biologique (Orsay)
BAUDOIN	T	Biologie animale P.C.B.
BEAUMONT	T	Biologie animale SPCN
BLAMONT	T	Géophysique Ionosphère
BOURREAU	T	Botanique
CURIE D.	T	Physique (M.G.P.)
DURAND-DELGA	T	Géologie
FREON	T	Chimie organique (Orsay)
HELLER	T	Physiologie végétale
TORTRAT	T	Calcul des Probabilités
CAILLEUX	T	Géologie (S.P.C.N.)
MAGNAN	T	Physique (S.P.C.N.)
DAUDEL	T	Mécanique ondulatoire appl. à la chimie Théor. et à la Phys. Nucléaire
Melle FOURCROY	T	Biol. végétale (SPCN)
Mme CHOQUET-BRUHAT	T	Mec. Analytique et Méc. céleste
Mlle VEIL	T	Physiologie Générale
LWOFF	T	Microbiologie
SIESTRUNCK	T	Mécan. Phys. et Expérimentale
LACOMBE	T	Métallur. des métaux Nucl.
BROCHARD	T	Physique P.C.B. (Orsay)
CABANNES	T	Mécanique générale
LESIEUR	T	Mathématiques MPC (Orsay)
MAZET	T	Mécanique générale (Orsay)
CAIRE	T	Géographie phys. et Géol. Dynamique
COMOLET	T	Mécanique des Fluides
CORABOEUF	T	Physiologie animale
DELLOUE	T	Physique de l'exosphère
GORENFLOT	T	Botanique II (Orsay)
HOUILLON	T	Biologie animale P.C.B.
JULLIEN J.	T	Chimie P.C.B.
MALGRANGE	T	Tech. Math. de la Phys.
OLIVIER	T	Anthropologie
NOZERAN	T	Botanique II (Orsay)
BLANC-LAPIERRE	T	Physique ENS. (Orsay)
CHEVAUGEON	T	Botanique (Orsay)
KAHANE	T	Mathématiques (Orsay)
SAMUEL	T	Mathématique ENS Féminine
KOURGANOFF	T	Astronomie (Orsay)
THIRY	T	Mécanique céleste

Tu as droit à l'action, mais seulement à l'action et jamais à ses fruits ; que les fruits de tes actions ne soient point ton mobile, et surtout ne permets en toi aucun attachement à l'inaction.

(Gîta)

AVANT PROPOS

Je prie M. le Professeur J. BENARD, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris, de bien vouloir accepter l'expression de ma gratitude pour l'intérêt qu'il a apporté à ce travail.

Je remercie la Direction de l'IRSID pour l'aide et les facilités qui m'ont été offertes à l'occasion de ce travail effectué au Département Chimie Physique de l'IRSID.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à M. P. KOZAKEVITCH, Chef du Département Chimie Physique dont les conseils et les encouragements m'ont permis d'effectuer cette étude dans les meilleures conditions.

Que mes collègues du Département Chimie Physique trouvent ici l'expression de mes sincères remerciements pour l'aide et les conseils qu'ils m'ont prodigués.

En particulier je remercie M. JAUDON et M. BOULIN du Département Chimie pour les analyses chimiques et M. HENON du Département Physique pour quelques examens aux rayons X.

RESUME

Pour étudier la solubilité de CaO dans les laitiers basiques avec des additions de CaF_2 on choisit le diagramme ternaire $CaO-CaF_2-2\ CaO.SiO_2$.

Les trois causes possibles d'une évolution des mélanges contenant CaF_2 sont :

- l'hydrolyse de CaF_2,
- la réaction de CaF_2 avec la silice,
- l'évaporation de CaF_2.

Ces trois réactions sont étudiées.

Un nouveau dispositif est adopté pour effectuer l'analyse thermique différentielle dans une capsule de platine fermée hermétiquement. Les résultats obtenus et les avantages de cette méthode sont présentés.

La méthode classique de trempe est utilisée pour étudier quelques compositions pour lesquelles la mesure du liquidus n'est pas possible par analyse thermique différentielle.

On présente une étude complète du diagramme de phase du système ternaire $CaF_2-CaO-2\ CaO.SiO_2$.

On donne les diagrammes binaires :

- $CaO-CaF_2$
- $2\ CaO.SiO_2-CaF_2$
- $3\ CaO.SiO_2-CaF_2$.

On étudie la décomposition de $3\ CaO.SiO_2$ à haute et à basse température.

A l'aide de l'étude de OLSHANSKII sur la lacune de miscibilité dans le système $CaO-CaF_2-2\ CaO.SiO_2$ et grâce au présent travail et aux quelques mesures sur le système $CaF_2-CaO-SiO_2$ on trace le diagramme ternaire $CaO-CaF_2-SiO_2$.

L'étude de phase a été suivie au microscope pétrographique et aux rayons-X.

D'une part un calcul obtenu à partir de l'abaissement du point de fusion de CaF_2 par addition de silicate de Ca (métasilicate, orthosilicate, silicate tricalcique), d'autre part le fait que SiF_4 se forme dans un mélange contenant CaF_2 et la silice sont des arguments en faveur de l'hypothèse concernant l'attaque des liaisons Si-O-Si du silicate de calcium par l'ion fluor.

On discute l'application de ce diagramme de phase aux problèmes concernant particulièrement les aciéries basiques et les cimenteries.

Dans ce but on trace des projections horizontales des coupes du diagramme $CaO-CaF_2-2\ CaO.SiO_2$ à 1400°C, 1500°C et 1600°C.

TABLE DES MATIERES

	Pages
1. INTRODUCTION	1
2. LES TRAVAUX ANTERIEURS	2
3. PROCEDE DE MESURE ET APPAREILLAGES	5
3.1 - Trois difficultés apportées par la présence de CaF_2	5
3.11 - Décomposition de CaF_2 à haute température par la vapeur d'eau	5
3.12 - Formation de SiF_4 par la réaction de CaF_2 avec la silice	5
3.13 - Evaporation de CaF_2	8
3.2 - Méthode d'étude des diagrammes de phase	8
3.21 - Méthodes statiques	9
1 - Méthode classique de trempe	9
2 - Méthode à haute température	9
3 - Rayons-X à haute température	10
3.22 - Méthodes dynamiques	10
1 - Méthode d'analyse thermique ou d'analyse thermique différentielle (A.T.D.)	10
2 - Mesure de conductibilité électrique des mélanges fondus	10
3 - Mesure du coefficient de dilatation	11
3.3 - Choix de la méthode utilisée	11
3.4 - Nouveau dispositif d'A.T.D.	12
3.5 - Appareil de mesure	13
3.51 - Le four	13
3.52 - Alimentation électrique du four	14
3.6 - Matières premières	15
3.61 - Fluorure de calcium	15
3.62 - La silice	15
3.63 - Oxyde de calcium	15
3.7 - Préparation du laitier	16
3.8 - Mesures	16
3.9 - Avantages du dispositif utilisé	19
3.10- Deux cas où le liquidus n'a pas été obtenu	20
3.11- Méthode de trempe	20
3.111 - Le principe de la méthode de trempe	20
3.112 - Préparation des mélanges pour la méthode de trempe	21
3.113 - Dispositif de trempe	21
4. ETUDE DES PHASES	23
5. RESULTATS ET LEUR DISCUSSION	24
5.1 - Système binaire $CaO-CaF_2$	24
5.2 - Coupe binaire CaF_2-2 $CaO.SiO_2$	25

Pages

5.3 - Coupe binaire CaF_2-3 $CaO.SiO_2$ 26

5.4 - Le diagramme ternaire $CaO-CaF_2$-2 C $aO.SiO_2$ 26

5.5 - La décomposition de 3 $CaO.SiO_2$ à haute et à basse température et le domaine de cristallisation primaire du silicate tricalcique 28

5.51 - Préparation du silicate tricalcique 29

5.52 - Vérification de la décomposition de 3 $CaO.SiO_2$ à haute température 31

5.53 - La décomposition du silicate tricalcique à basse température 31

5.531 - A.T.D. avec 3 $CaO.SiO_2$ pur 33

5.532 - A.T.D. avec 3 $CaO.SiO_2$ mélangé avec 5 % de CaF_2 33

5.6 - Diagramme ternaire ($CaO-CaF_2-SiO_2$ 35

6. EXAMEN DES PHASES CRISTALLINES 35

6.1 - Description des phases 37

6.11 - Oxyde de calcium (CaO) 38

6.12 - Fluorure de calcium (CaF_2) 38

6.13 - Silicate tricalcique (3 $CaO.SiO_2$) 39

6.14 - Silicate bicalcique (2 $CaO.SiO_2$) 39

7. STRUCTURE DU SILICATE DE CALCIUM A L'ETAT LIQUIDE DISSOUS DANS CaF_2 42

8. APPLICATION DU DIAGRAMME TERNAIRE $CaO-CaF_2$-2 $CaO.SiO_2$ AUX ACIERIES BASIQUES 47

9. APPLICATION DU SYSTEME CaO CaF_2-2 $CaO.SiO_2$ DANS LA CUISSON DU CIMENT PORTLAND 53

10. CONCLUSIONS 57

11. REFERENCES 60

12. ANNEXE 62

1. - I N T R O D U C T I O N

Il est bien connu que pendant l'élaboration de l'acier dans les fours basiques une désulfuration et une déphosphoration efficaces peuvent être réalisées par un laitier basique. Le laitier sera d'autant plus efficace dans son action de désulfuration et de déphosphoration qu'il contiendra plus de CaO en solution. L'un des buts de cette étude est de déterminer la solubilité de CaO dans un laitier dont les constituants principaux sont SiO_2 et CaO et dans lequel on ajoute CaF_2.

D'autre part, le diagramme CaO-CaF_2-2 CaO.SiO_2 peut être utilisé pour comprendre de nombreux processus céramiques notamment ceux qui sont mis en jeu lors de la cuisson du ciment Portland.

Le but initial de l'étude était de travailler sur la partie du diagramme correspondant aux hautes températures, le domaine de basse température (jusqu'à 1400ºC) ayant été établi par W. EITEL (1).

Cependant l'évaporation de CaF_2, sa réaction avec la vapeur d'eau de l'atmosphère ambiante et avec la silice rendent l'étude d'un tel système particulièrement difficile. Les compositions étudiées par W. EITEL sont peu nombreuses. Après avoir examiné les résultats antérieurs, il semble souhaitable de reprendre ces mesures et d'établir à nouveau le diagramme en entier.

2. LES TRAVAUX ANTERIEURS

Pour étudier l'effet fluidifiant de CaF_2 sur la cuisson du ciment Portland, plusieurs expérimentateurs ont mesuré la plus basse température de formation de liquide d'une charge de ciment Portland avec addition de CaF_2. Mais W. EITEL fut le premier à faire un travail systématique sur le système $CaO-CaF_2-2\ CaO.SiO_2$. Le diagramme publié par lui était accepté jusqu'à ce jour pour l'interprétation de divers processus de solidification de ce système. Selon EITEL la méthode d'analyse thermique utilisée pour établir ce système donne des indications assez nettes pour les eutectiques et les liquidus des systèmes binaires $CaO-CaF_2$ et $2\ CaO.SiO_2-CaF_2$, mais ne donne pas des résultats satisfaisants pour les compositions situées à l'intérieur du diagramme $CaO-CaF_2-2\ CaO.SiO_2$. Les essais ont été faits dans un creuset de platine ouvert à l'atmosphère ambiante, le couple thermoélectrique qui donne l'indication d'un changement thermique étant plongé directement dans le mélange à étudier.

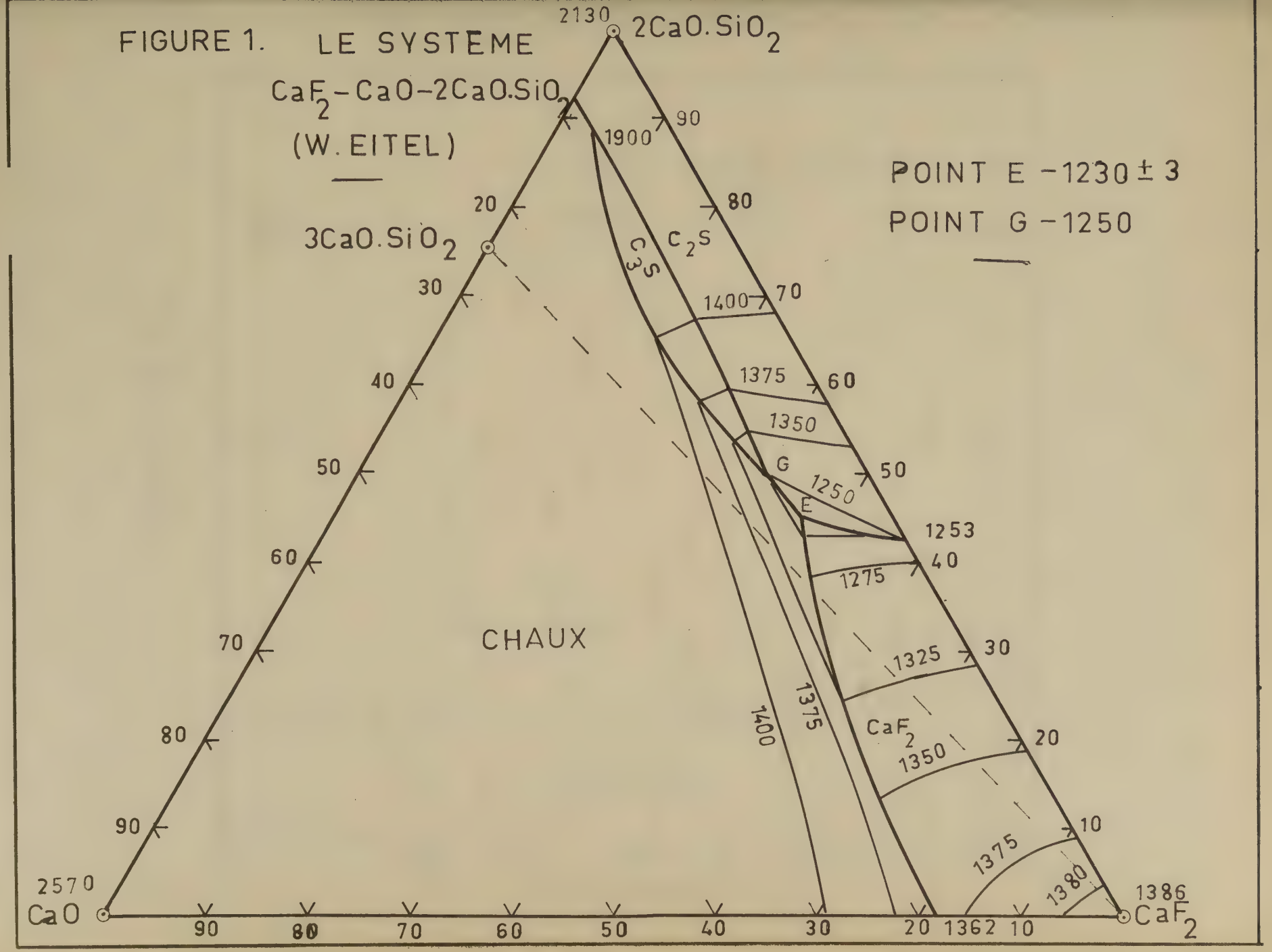
Les isothermes tracées à l'intérieur du diagramme $CaO-CaF_2-2\ CaO.SiO_2$ sont, selon lui, seulement les isothermes les plus probables. Par contre, les courbes limites des deux champs de cristallisation primaire indiqués dans le diagramme sont données comme correctes. Le diagramme établi par EITEL est représenté sur la figure 1. Le point invariant "G" n'est pas enregistré pendant l'essai. Ce point est seulement obtenu indirectement à partir du travail de E.T. CARLSON (2) sur la décomposition de $3\ CaO.SiO_2$ à basse température.

Selon cette étude il y aurait :

- un point eutectique binaire entre $CaO-CaF_2$ à 83% de CaF_2 et 17% de CaO, la température eutectique étant 1362° C,

- un autre eutectique binaire dans le système $CaF_2-2\ CaO.SiO_2$ à 43% de $2\ CaO.SiO_2$ et 57% de CaF_2, la température d'eutectique étant 1253° C,

FIGURE 1. LE SYSTEME CaF_2–CaO–$2CaO.SiO_2$ (W. EITEL)



POINT E – 1230 ± 3

POINT G – 1250

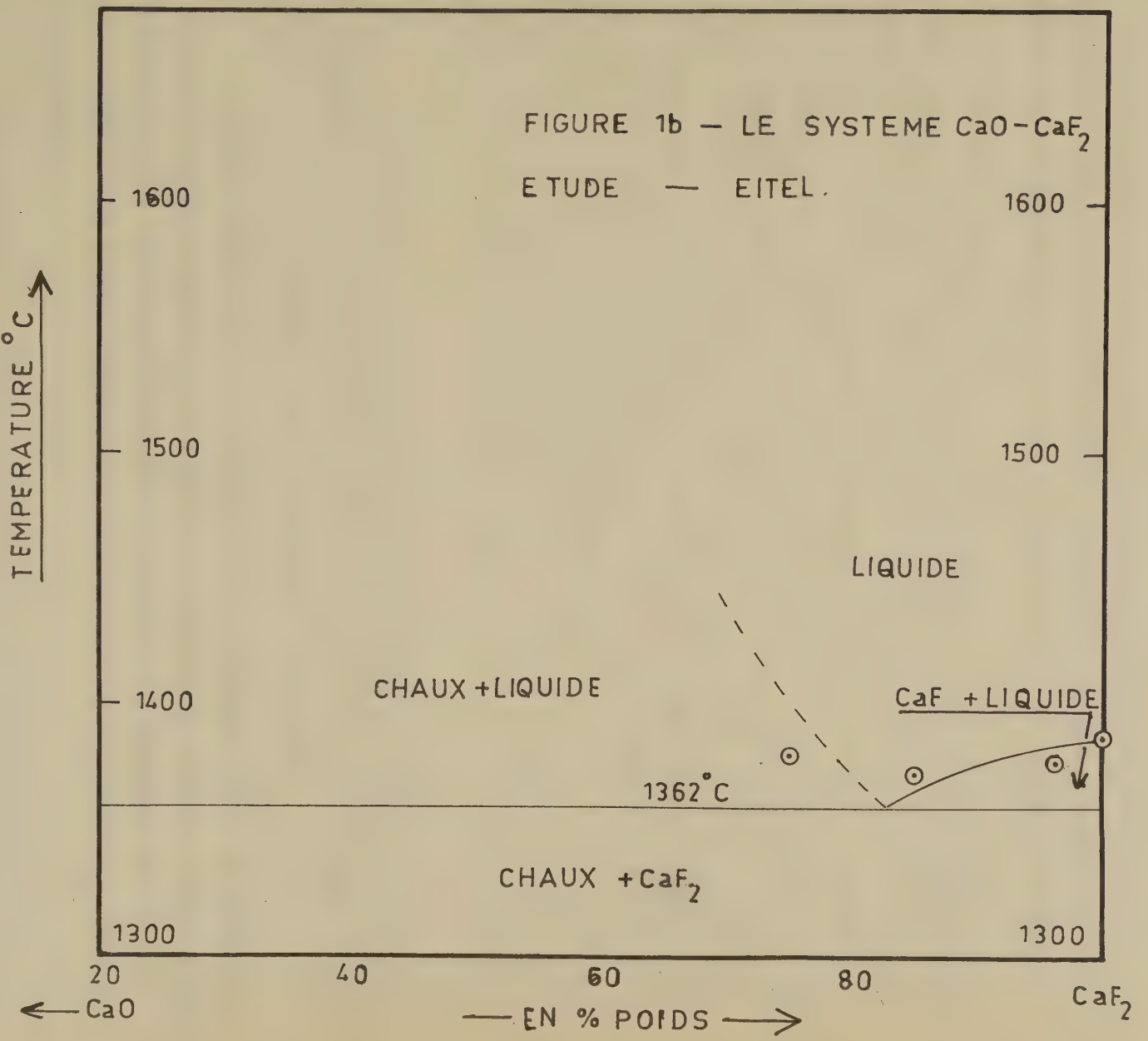


FIGURE 1b — LE SYSTEME CaO-CaF2
ETUDE — EITEL.
TEMPERATURE °C
1600
1500
1400
1300
LIQUIDE
CHAUX +LIQUIDE
CaF +LIQUIDE
1362°C
CHAUX +CaF2
20
40
60
80
CaO
EN % POIDS
CaF2

- un eutectique ternaire à 46 % de CaF_2, 9 % de CaO et 45 % de 2 $CaO.SiO_2$, la température d'eutectique étant 1230º C (point E de la figure 1),

- un point invariant "G", non-eutectique, correspondant à la température de décomposition de 3 $CaO.SiO_2$ en $2CaO.SiO_2$ et CaO à 1250º C,

- un autre point invariant, non-eutectique, correspondant à la température supérieure de décomposition de 3 $CaO.SiO_2$ en 2 $CaO.SiO_2$ et CaO à 1900º C. C'est la température supérieure de stabilité de 3 $CaO.SiO_2$ donnée par RANKIN et WRIGHT (17).

BAAK et OLANDER (3) ont étudié une partie du diagramme $CaO-CaF_2$ et le système $CaF_2-CaO.SiO_2$ par des mesures de résistance électrique de ces mélanges. Les diagrammes sont portés sur les figures 2a et 2b. Les mesures sont faites dans des creusets de carbone avec une électrode de molybdène (la cellule étant standardisée par rapport à l'électrode avec KCl 0,1-N). L'atmosphère de l'espace laboratoire du four à haute fréquence utilisée pour ces essais est de l'azote pur (il n'est pas mentionné si celui-ci est strictement exempt d'eau). Les mesures montrent la présence d'un domaine de non miscibilité entre 92 % et 99,5 % de CaF_2 (en poids) avec un maximum de température de demixtion pour 94,5 % poids CaF_2 à 1485º C. Selon BAAK, cette méthode ne donne pas des résultats satisfaisants dans la partie du diagramme riche en silicate de calcium, mais il est possible d'obtenir de bons résultats pour la détermination des liquidus dans la partie du diagramme riche en CaF_2.

En corrigeant quelques liquidus dans le système $CaO-CaF_2-SiO_2$ et à l'aide des diagrammes d'EITEL et de OELSEN et MAETZ (6) (aussi basé sur le travail d'EITEL) BAAK (5) a tracé un diagramme ternaire du système $CaO-CaF_2-SiO_2$.

OELSEN et MAETZ (6), en s'appuyant sur le diagramme établi par EITEL et en faisant quelques mesures avec des moyens très simples ont étudié le domaine ternaire $CaO-CaF_2-SiO_2$. Ils donnent seulement la région de ce diagramme qui est liquide à 1600º C. Ces auteurs montrent que la solubilité de SiO_2 dans CaF_2 liquide est très faible.

Un travail sur le système binaire $CaO-CaF_2$, qui nous semble être plus satisfaisant, a été fait par BUDNIKOV et TRESVIATSKII (7). Ils ont étudié ce système en se servant de la méthode de fusion d'un cône et de l'analyse thermique. Pendant les mesures une importante évolution des laitiers avait lieu. Cela était montré par

l'analyse chimique faite sur les mélanges avant et après l'essai. L'eutectique binaire se situe à 1360º C pour 80,6 % CaF_2 et 19,4% de CaO (en poids). La température de fusion de CaF_2 a été trouvée égale à 1390º C. Ce diagramme est reporté sur la figure 3.

Un travail très important a été fait par OLSHANSKII (8a) et ERSHOVA (8b) sur le domaine de deux phases liquides dans le système $CaO-CaF_2-SiO_2$. Les résultats donnés par ces auteurs sont représentés sur la figure 4. Les mesures ont été faites dans un creuset de molybdène fermé par un bouchon également en molybdène. L'étanchéité du creuset de molybdène était vérifiée. Du diagramme présenté on peut déduire que le domaine à deux phases liquides se situe au dehors du système $CaO-CaF_2-2\ CaO.SiO_2$.

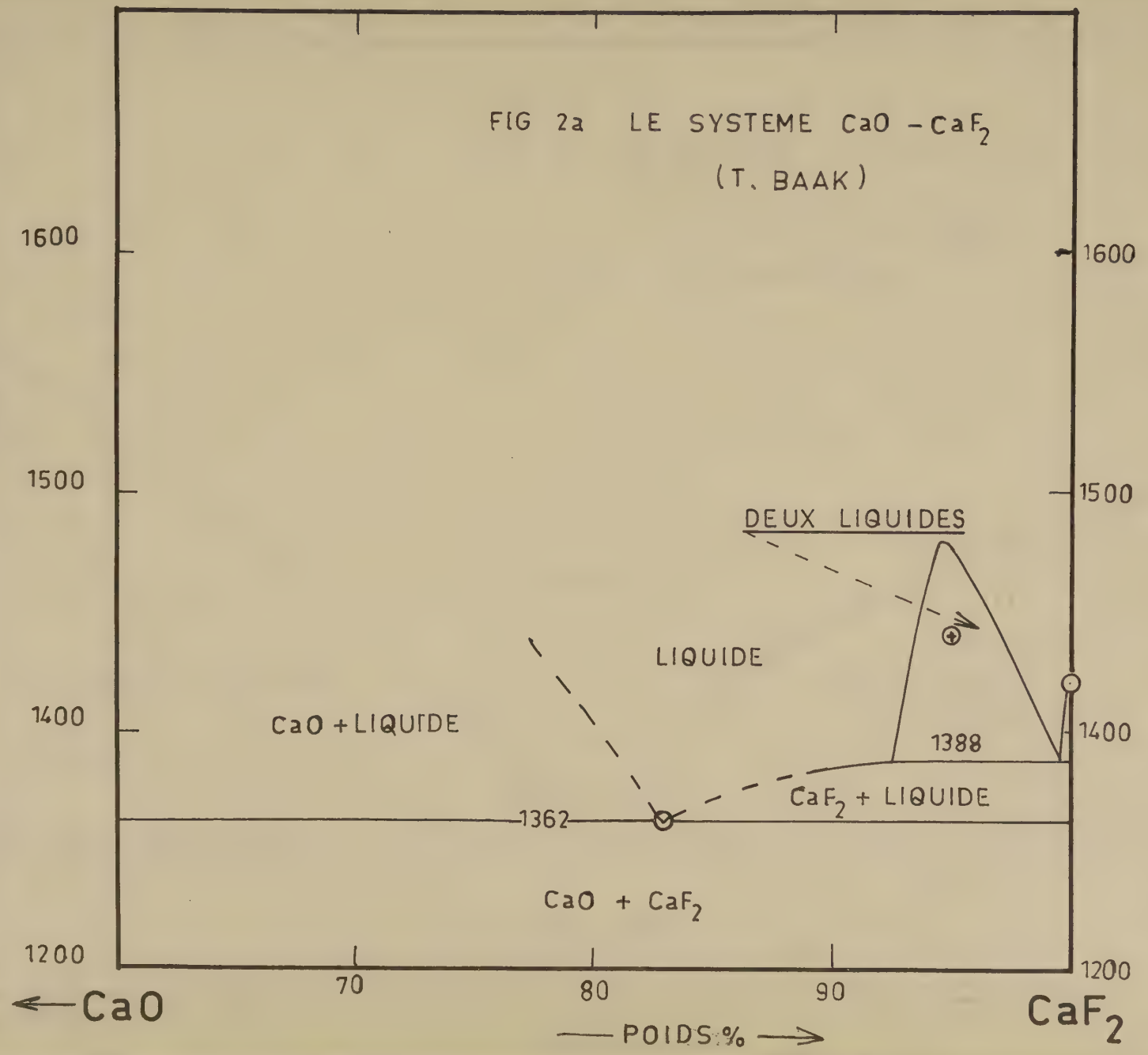


FIG 2a LE SYSTEME CaO - CaF2
(T. BAAK)
1600
1500
1400
1200
DEUX LIQUIDES
LIQUIDE
CaO + LIQUIDE
1388
1362
CaF2 + LIQUIDE
CaO + CaF2
70
80
90
← CaO
CaF2
— POIDS % →
— TEMPERATURE EN °C →

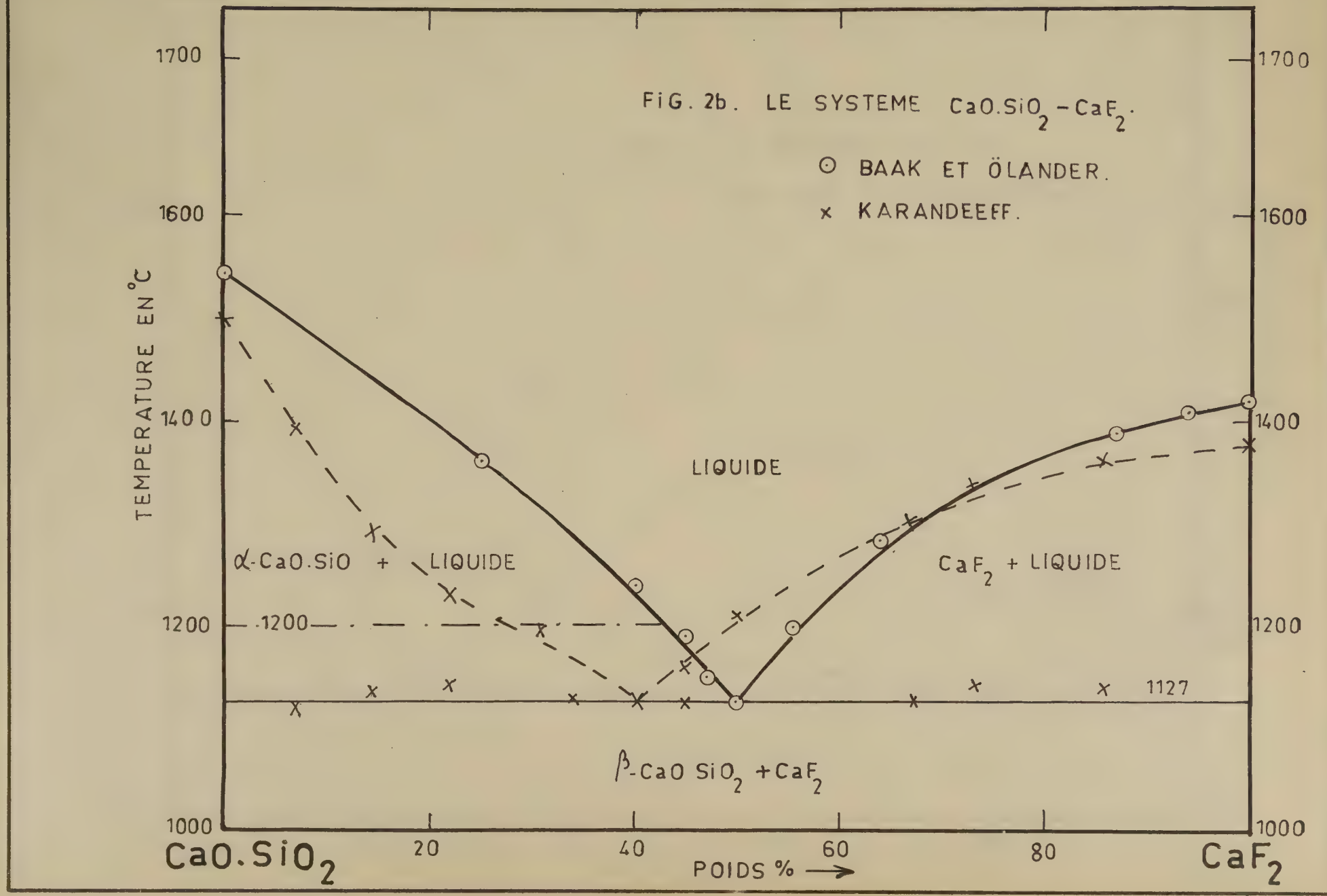


FIG. 2b. LE SYSTEME CaO.SiO2 - CaF2.
⊙ BAAK ET ÖLANDER.
× KARANDEEFF.
TEMPERATURE EN °C
1700
1600
1400
1200
1000
LIQUIDE
α-CaO.SiO + LIQUIDE
CaF2 + LIQUIDE
1127
β-CaO SiO2 + CaF2
CaO.SiO2
20
40
60
80
POIDS % →
CaF2

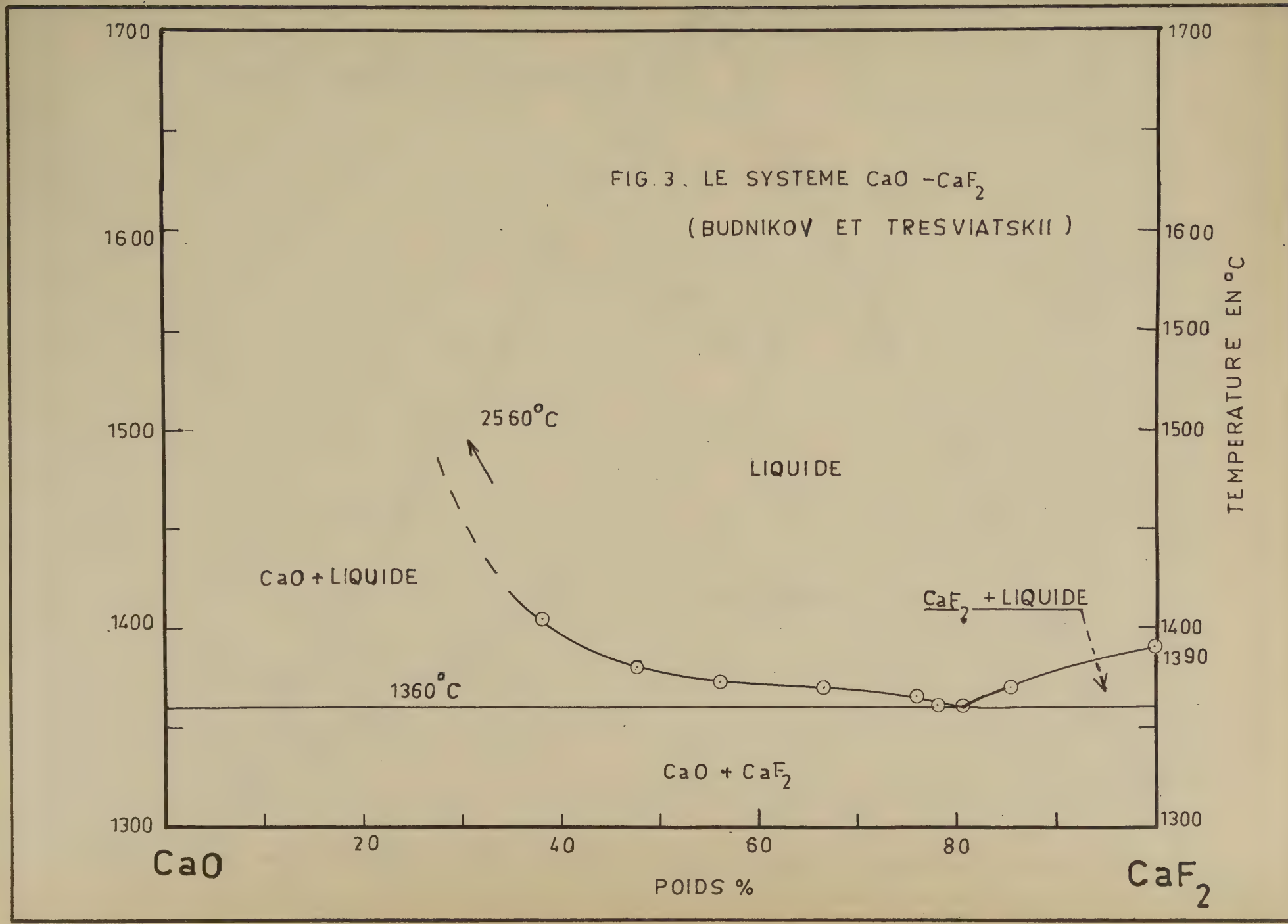


FIG. 3. LE SYSTEME CaO - CaF_2
(BUDNIKOV ET TRESVIATSKII)
1700
1600
1500
1400
1300
2560°C
LIQUIDE
CaO + LIQUIDE
CaF_2 + LIQUIDE
1360°C
1390
$CaO + CaF_2$
20
40
60
80
CaO
POIDS %
CaF_2
TEMPERATURE EN °C

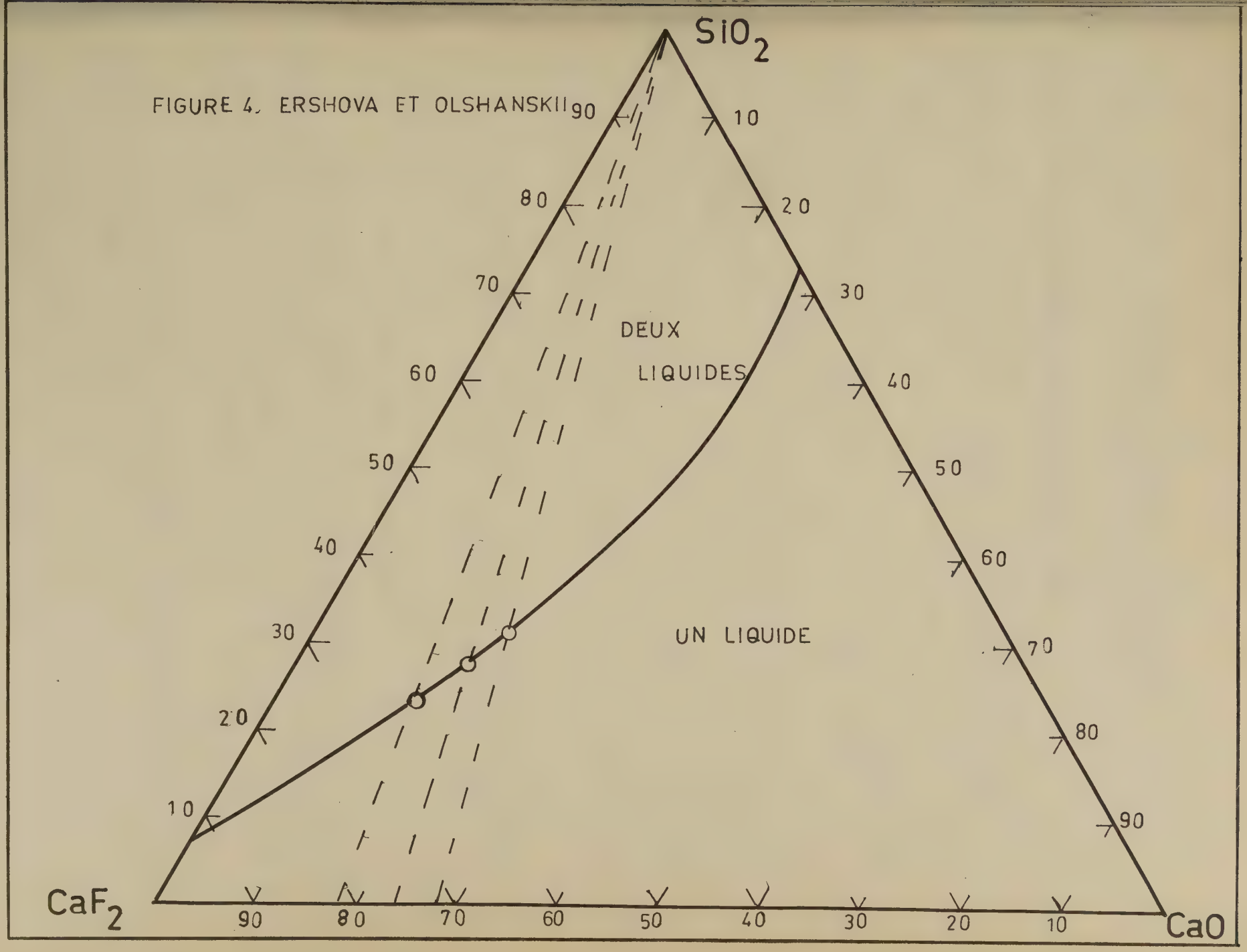


FIGURE 4, ERSHOVA ET OLSHANSKII
SiO2
CaF2
CaO
DEUX
LIQUIDES
UN LIQUIDE
90
80
70
60
50
40
30
20
10

3. PROCEDE DE MESURE ET APPAREILLAGES

3.1 Trois difficultés apportées par la présence de CaF_2

3.11 - En premier lieu il se produit une décomposition de CaF_2 à haute température par la vapeur d'eau de l'atmosphère ambiante selon la réaction :

$$CaF_2 + H_2O = CaO + 2\ HF$$

Cette hydrolyse de CaF_2 est connue depuis longtemps et L. DOMANGE (10) en a fait une étude importante . NIKAILLOV (11) confirme le même phénomène .

Un échantillon de CaF_2 est chauffé sur une épingle de platine dans un microscope à haute température (12) et dans l'atmosphère ambiante. Si la température est maintenue constante (à la température de fusion de CaF_2) on voit l'apparition de cristaux d'oxyde de calcium en 9 secondes environ. En regardant le diagramme binaire (figure 11) $CaO-CaF_2$, on voit que dans ces conditions de chauffage (c'est-à-dire avec une grande surface exposée à l'atmosphère) à peu près 37,5 % du CaF_2 est décomposé en 9 secondes à 1420°C .

3.12 - La présence de la silice dans un mélange contenant CaF_2 entraîne la libération de SiF_4 à haute température par double décomposition selon la réaction :

$$SiO_2 + 2CaF_2 = SiF_4 + 2\ CaO$$

On peut trouver différentes opinions sur cette réaction et BAAK (5) avait constaté qu'elle ne se réalisait qu'en présence d'eau même à l'état de traces. Il a pu montrer par des expériences directes qu'un mélange de CaF_2 et SiO_2 exempt de toute trace d'eau ne manifeste aucune perte de poids.

Pour expliquer la décomposition de CaF_2 en présence de la silice et de traces d'eau il suggère le mécanisme suivant :

$$2\,H_2O + 2\,CaF_2 = 2\,CaO + 4\,HF$$

$$4\,HF + SiO_2 = SiF_4 + 2\,H_2O$$

$$2\,CaF_2 + SiO_2 = 2\,CaO + SiF_4$$

Ainsi des traces de vapeur d'eau agissent comme un catalyseur pour cette réaction.

Quelques expériences faites au microscope à haute température (12) avec des mélanges CaO-SiO_2-CaF_2 dans une atmosphère d'argon strictement privée d'eau nous ont amené à douter de cette hypothèse. Pour mieux comprendre ce mécanisme les essais suivants sont faits.

On chauffe côte à côte du CaF_2 pur et un mélange de CaF_2 et de SiO_2 (pourcentage de SiO_2 variant de 0 à 30 %) dans un four. L'atmosphère dans l'espace laboratoire du four est de l'argon, strictement exempt d'eau. L'argon est séché par passage au travers de trois colonnes de perchlorate de magnésium au préalable traité sous vide à 250º C. On chauffe les échantillons à 1450º C pendant une demie heure. Ensuite on examine les produits sur les surfaces de CaF_2 pur et des mélanges, pour détecter le CaO libre par le test de WHITE (13).

Le mode de préparation du réactif de WHITE est le suivant :

- dissoudre 5 g de phénol dans 5 ml de nitrobenzène avec addition de deux gouttes d'eau.

Pour détecter le CaO libre on introduit une goutte du réactif de WHITE avec l'échantillon qui se trouve sur une lame de verre et couvert par un couvre objet. L'observation sous un microscope montre la formation de phénolate de calcium :

$$2\,C_6H_5OH + CaO = H_2O + (C_6H_5O)_2\,Ca$$

Ces cristaux ont une biréfringence très élevée et la réaction est rapide. Quand la teneur en CaO libre est inférieure à 0,2 %, on doit attendre à peu près une demie heure pour que la réaction se produise. Ce réactif réagit aussi de la même manière avec $Ca(OH)_2$ mais la réaction est plus lente.

Après refroidissement du four un examen des poudres prélevées à la surface ainsi qu'au milieu de l'échantillon de CaF_2 pur par le test de WHITE ne peut pas déceler la présence de CaO libre. Ainsi on est sûr de l'absence de traces d'eau dans l'atmosphère du four.

L'examen des mélanges de CaF_2 et SiO_2 après refroidissement montre la présence d'une importante quantité de silicate de calcium. Comme il n'y avait pas de traces d'eau dans l'atmosphère du four, cela ne peut être expliqué que par la formation de CaO par réaction entre CaF_2 et SiO_2. Ensuite CaO formé réagit avec la silice:

$$2\ CaF_2 + SiO_2 = SiF_4 + 2\ CaO$$

$$2\ CaO + SiO_2 = 2\ CaO \cdot SiO_2$$

La photo 1 montre le silicate de calcium formé.

Les poids des creusets avant et après les chauffages donnent la perte de poids en pour cent. Les pertes de poids pour différents mélanges étudiés sont reportées sur la figure 5. La ligne en pointillé est due à la perte de CaF_2 par évaporation, celle-ci est constante pendant tous les essais. On peut noter à ce propos que la perte sous forme de SiF_4 dans un mélange de CaF_2 et SiO_2 suit une loi linéaire en fonction de la teneur en silice.

Ces résultats ont été confirmés par un récent travail de KUMAR, WARD et WILLIAMS (14). Ils ont déterminé la perte de poids des mélanges dans le système $CaO-CaF_2-SiO_2$ dans une atmosphère sèche et dans une atmosphère saturée d'eau à 24ºC. Ils ont utilisé une thermobalance pour leurs essais, et trouvé que les mélanges dans le système $CaO-CaF_2-SiO_2$ placés en atmosphère strictement exempte d'eau

montrent une perte de poids qui suit une loi linéaire jusqu'à 57 moles % de CaO. Au-delà de 57 moles % de CaO la perte est relativement faible. Avant et après l'essai on dose chimiquement le fluor. Les pertes en poids des mélanges, calculées à partir de résultats des dosages de fluor et en supposant une évaporation de SiF_4 concordent avec celles déterminées par la thermobalance.

Lors de son étude sur la non miscibilité de deux phases liquides dans le système CaF_2-CaO-SiO_2, OLSHANSKII (8a, 8b) a pu constater que l'indice de réfraction d'une phase liquide très riche en silice était trop bas (1,442 au lieu de 1,459 pour la silice fondue). On pouvait donc supposer que SiF_4 formé reste dissous dans le verre riche en silice (rappelons qu'il avait fait ses essais dans un creuset fermé).

3.13 - Evaporation de CaF_2

Des pertes sensibles en CaF_2 peuvent provenir de son évaporation. O. RUFF (15) a étudié la tension de vapeur des fluorures métalliques. De ses données, si on porte log p contre 1/T, on obtient une droite qui extrapolée jusqu'à 1600º C donne une pression de vapeur égale à 2,79 mm de mercure. A une température inférieure à 1600º C la tension de vapeur est faible mais dans tous les cas il faut se rappeler l'influence de la surface libre de l'échantillon sur la perte par évaporation.

En étudiant l'évaporation des matières céramiques à haute température BADGER (16) avait trouvé que la perte de poids de CaF_2 chauffé directement à l'air pendant 24 heures est 0,0063 g/cm^2 à 1250º C et 0,0236 g/cm^2 à 1400º C. Ces valeurs sont intéressantes car elles fournissent des chiffres concernant la vitesse d'évaporation par unité de surface.

3.2 - Méthodes d'étude des diagrammes de phase

Les méthodes utilisées pour l'étude des diagrammes de phase d'un système silicaté sont les suivantes :

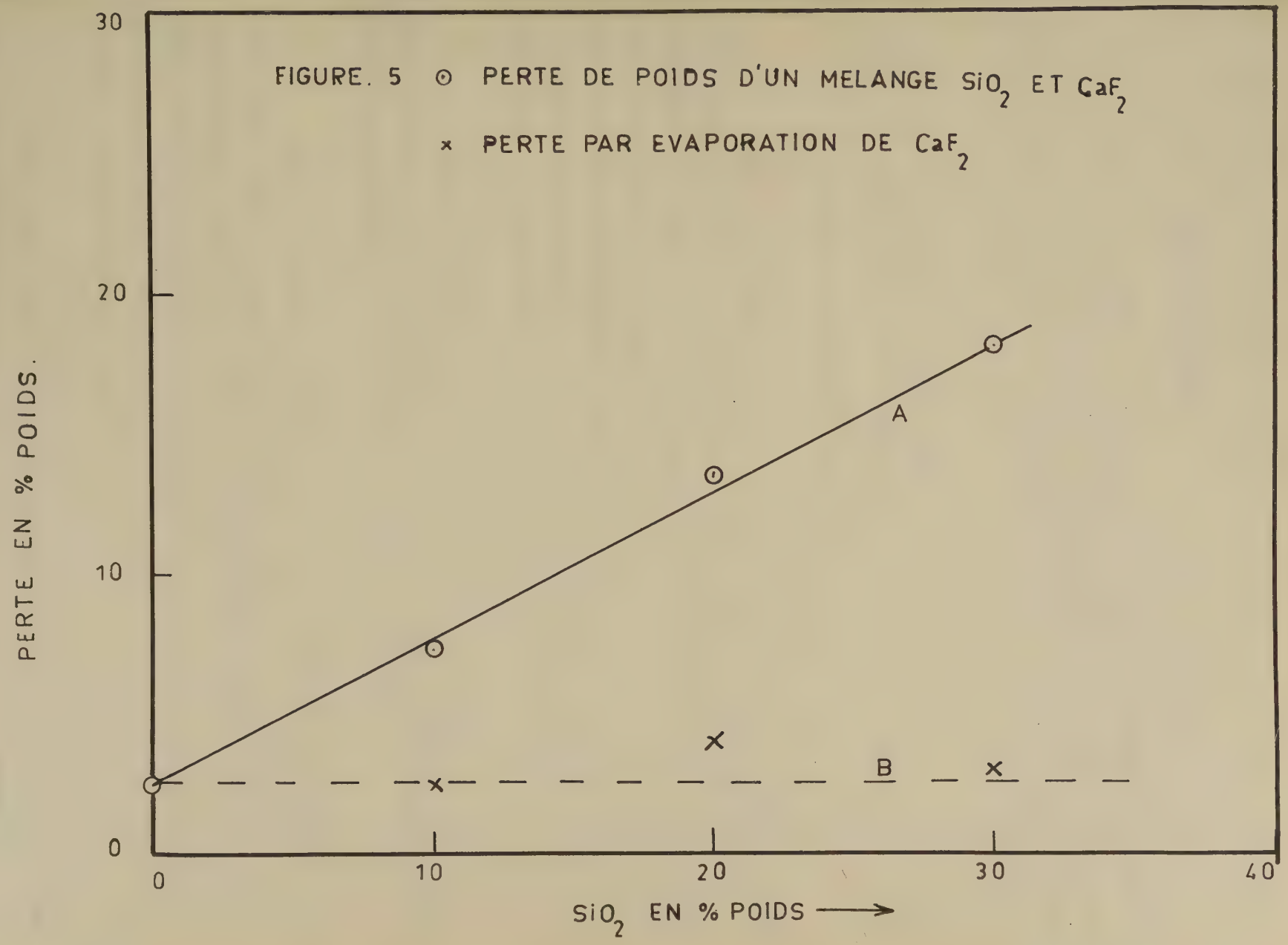


FIGURE. 5 ⊙ PERTE DE POIDS D'UN MELANGE SiO_2 ET CaF_2
× PERTE PAR EVAPORATION DE CaF_2
PERTE EN % POIDS.
30
20
10
0
A
B
0
10
20
30
40
SiO_2 EN % POIDS ⟶

3.21 - Méthodes statiques

Ces méthodes consistent en ce que l'on maintient l'échantillon à une température et une pression données jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint, puis on détermine la composition et le nombre de phases présentes dans les conditions d'équilibre. Se rattachent à ce principe :

1 - Méthode classique de trempe,

2 - Microscope à haute température,

3 - Rayons-X à haute température.

3.211 - La méthode de trempe a d'abord été utilisée par RANKIN et WRIGHT (17). C'est la méthode la plus utilisée pour les systèmes silicatés ou pour ceux qui contiennent un formateur de verre et donnent une phase vitreuse après trempe. Cette méthode peut aussi être utilisée pour les systèmes qui ne se vitrifient pas après trempe à partir de l'état liquide (comme le système en question). Seulement, l'étude est plus difficile parce qu'il s'agit de détecter la phase cristalline existant avant trempe parmi une grande quantité de cristaux secondaires formés pendant la trempe.

Il est difficile de mesurer le solidus par cette méthode et dans la plupart des cas, la méthode d'analyse thermique est utilisée parallèlement avec la méthode de trempe pour l'étude complète du diagramme de phase.

3.212 - La méthode du microscope à haute température est d'application récente (18, 19, 20, 12). Dans cette méthode on observe l'apparition et la disparition d'une phase cristalline dans un mélange fondu, tenu sur une épingle de platine rhodié qui sert d'élément chauffant. La température d'apparition ou de disparition de la phase solide est mesurée par un couple thermoélectrique qui est quelquefois l'élément chauffant lui-même (18, 19, 20).

Un des avantages de cette méthode est qu'elle est très rapide et qu'une petite quantité de matière suffit pour la mesure (quelques milligrammes).

D'autre part cette méthode ne peut être utilisée que pour des mélanges qui se mettent en équilibre facilement, qui ne sont pas volatils et qui sont suffisamment transparents. Le solidus ne peut pas être mesuré par cette méthode.

Quoique les résultats obtenus par cette méthode soient assez satisfaisants elle ne doit pas être considérée comme une méthode de référence pour la détermination de liquidus comme par exemple la méthode de trempe.

3.213 - Les études par rayons-X à haute température sont dans la plupart des cas utilisées pour suivre les changements de phase et de maille à l'état solide.

3.22 - Méthodes dynamiques

Ces méthodes consistent en ce que l'on mesure le changement d'une propriété du système à étudier avec l'apparition ou la disparition des phases. Se rattachent à ce principe :

1 - Méthode d'analyse thermique ou d'analyse thermique différentielle (ATD),

2 - Mesure de conductibilité électrique des mélanges fondus,

3 - Mesure du coefficient de dilatation.

3.221 - La méthode d'analyse thermique ou d'analyse thermique différentielle est utilisable seulement pour les compositions qui n'ont pas de tendance à la vitrification et à la surfusion et dont les phases se mettent en équilibre très rapidement à une température et une pression données.

L'avantage de cette méthode est qu'elle peut être utilisée pour des mesures de liquidus et de solidus en même temps et qu'un seul essai suffit pour les déterminer. Par contre plusieurs essais doivent être effectués avec la méthode de trempe pour obtenir un résultat acceptable.

3.222 - Dans la méthode de conductibilité électrique, la conductibilité x d'un mélange fondu est mesurée à différentes températures dans une cellule standar-

disée préalablement. La température correspondant à un changement de pente de la courbe log x, 1/T est la température d'apparition ou de disparition des phases.

Le champ d'application de cette dernière méthode est assez étroit.

3.223 - La mesure du coefficient de dilatation est utilisée uniquement pour l'étude des changements polymorphiques des solides.

Conjointement avec les méthodes de détermination de liquidus et de solidus, le microscope pétrographique et les rayons-X sont utilisés pour identifier les phases cristallines.

3.3. - Choix de la méthode

Nous avons déjà discuté les propriétés de CaF_2 qui provoquent à haute température, une évolution des mélanges dans le système $CaO-CaF_2-SiO_2$.

Quelle que soit la méthode choisie pour l'étude de ce diagramme il faut donc prendre les précautions nécessaires pour empêcher l'évolution des mélanges.

J'ai essayé d'abord d'utiliser pour l'étude de ce système, le microscope à haute température (12) construit au laboratoire. En travaillant sous argon sec on peut empêcher la réaction (3.11) mais pas la réaction (3.12) ni l'évaporation de CaF_2. Par conséquent une évolution très rapide a lieu.

Toutes les compositions du diagramme ternaire $CaO-CaF_2-2\ CaO.SiO_2$ cristallisent très bien et ne montrent qu'une faible tendance à de légères surfusions et ceci très rarement. Donc la méthode d'analyse thermique différentielle peut être très bien adoptée pour l'étude de ce diagramme.

Le principe d'A.T.D. est bien connu. Il s'agit de mesurer la température où se produit un effet thermique qui a lieu lorsqu'un échantillon est chauffé à une vitesse constante. Dans un essai normal un couple thermoélectrique se trouve plongé au sein de la matière à étudier et un autre couple dans un corps inerte ayant des

propriétés thermiques semblables à la matière étudiée. L'ensemble, échantillon et référence, est placé dans le même four. On branche les deux couples en opposition et enregistre continuellement la température du four et la température différentielle (ΔT). En l'absence d'un effet thermique dans la matière à étudier la courbe T- ΔT est une ligne parallèle à l'axe de température. Tout phénomène thermique au sein de l'échantillon provoque une différence de température qui atteint son maximum à la fin de la réaction, et s'annule plus ou moins lentement jusqu'à ce que l'équilibre soit de nouveau atteint. On peut ainsi enregistrer un crochet endothermique ou exothermique selon la nature du changement thermique. La température à laquelle cette réaction se produit est mesurée continuellement à l'aide du couple plongé dans la matière inerte. Cela permet de connaître le début d'une réaction et d'en suivre le cours.

3.4. Nouveau dispositif d'A. T. D.

Pour empêcher les décompositions et l'évaporation de CaF_2 on adopte le dispositif représenté sur la figure 6. Pour une opération, on doit successivement :

- préparer une capsule de platine de longueur totale de 15 à 18 mm, à partir d'un tube de platine de 3 mm de diamètre extérieur et de 0,1 mm d'épaisseur de parois,

- introduire le mélange à étudier (environ 100 à 150 mg) dans la capsule fermée à une extrémité par soudage, et bien tasser le mélange au fond de la capsule,

- fermer l'autre extrémité par soudage avec un chalumeau oxygène-gaz de ville,

- souder un fil de platine/13 % de rhodium de 0,2 mm de diamètre à la partie inférieure et un autre fil de platine pur de la même épaisseur à la partie supérieure.

Juste à côté de la capsule se trouve un autre couple de platine pur/platine 13 % de rhodium qui sert de référence. La soudure à la partie inférieure de la capsule joue le rôle de soudure chaude d'un couple qui va donner le signal correspondant au changement thermique dans le mélange.

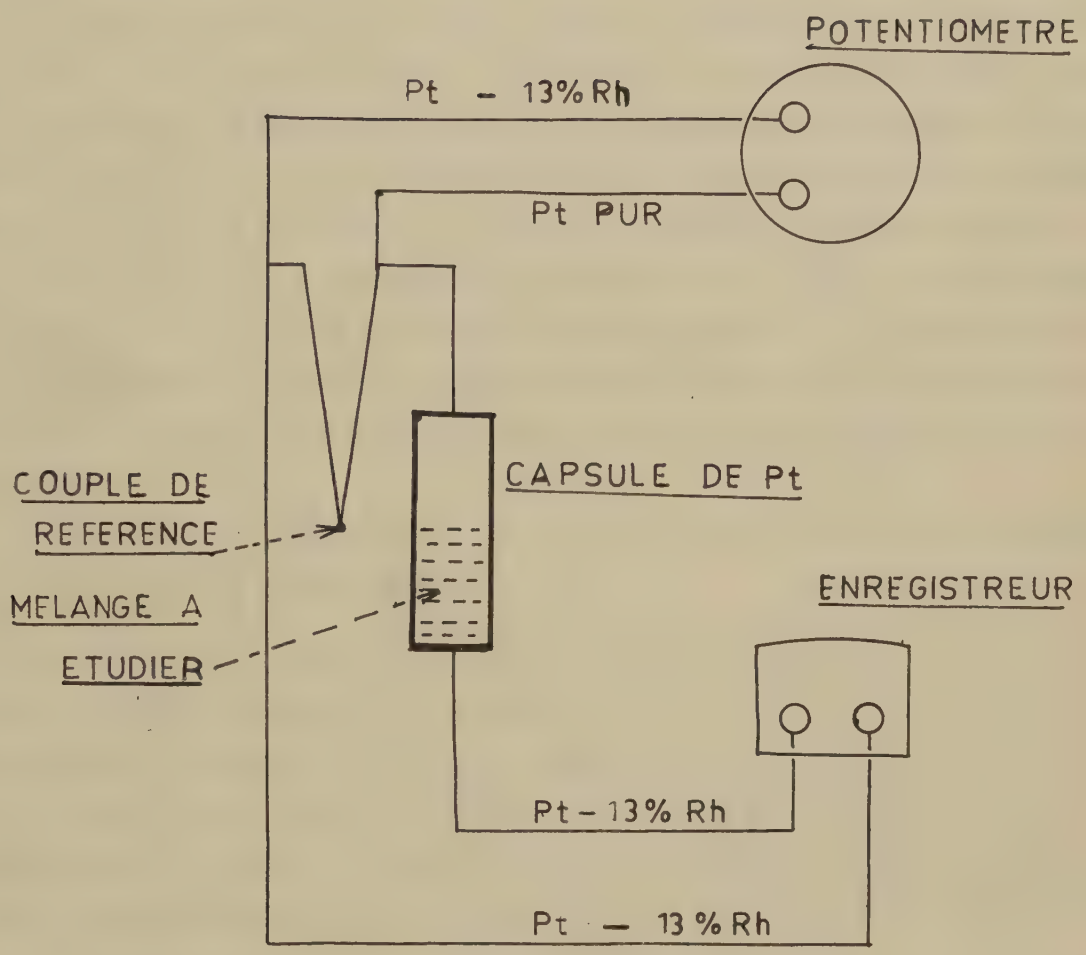


Fig. 6 DISPOSITIF POUR ATD

Pour éviter une perte de chaleur de la soudure du couple par conduction, le diamètre du fil du couple dans la zone chaude est très faible (0,2 mm). On les soude aux fils de diamètre plus grand (0,5 mm) dans la zone froide.

3.5. Appareil de mesure

3.51 - Le four

Un dessin du four apparaît sur la figure 7. Le four se compose d'un tube en alumine frittée d'une longueur totale de 170 mm et de 14 mm de diamètre intérieur. Il possède un enroulement en fil de molybdène (0,5 mm de diamètre) extérieur au tube d'alumine. Pour améliorer le profil thermique du four on resserre le pas de l'enroulement aux extrémités. La partie centrale de l'enroulement s'étale sur une longueur de 90 mm et à chaque extrémité il reste environ 35 mm d'enroulement. Ainsi la longueur totale de l'enroulement est 160 mm. Des joints de caoutchouc assurent l'étanchéité du four. On protège l'enroulement contre l'oxydation avec de l'azote à 10 % d'hydrogène, purifié en passant à travers un "Deoxo" et ensuite séché par une colonne de perchlorate de magnésium.

Le diamètre extérieur du four est d'environ 150 mm. Des briques réfractaires isolantes servent pour le calorifugeage.

Le support de la capsule se fait de la façon suivante. Les fils de couples sont isolés les uns des autres par un isolateur céramique à quatre logements d'un diamètre légèrement inférieur à celui de l'anneau de refroidissement du joint supérieur du four (une autre disposition utilisée consiste en un faisceau de trois isolateurs unifilaires). La capsule soudée directement au bout des fils est ainsi suspendue dans le four pendant l'essai, le quadrifilaire est fixé à hauteur voulue par une pince.

A la partie inférieure du tube laboratoire du four se trouve un prisme qui permet l'observation du centrage de la capsule dans le four et, le cas échéant, d'une fissuration de la capsule à haute température. Quand une fissuration a lieu, on enlève la capsule rapidement du four, sinon le fluorure s'évapore et réagit avec le tube d'alumine en l'attaquant sévèrement. L'atmosphère à l'intérieur du four est oxydante.

Le profil thermique du four à 1450ºC apparaît sur la figure 8. Sur cette figure on voit que la zone de 25 mm de chaque côté du centre du four est très homogène en température (à $\pm$ 3ºC). Lors de l'essai on place soigneusement la capsule dans cette zone. La distance verticale qui sépare le couple de référence du couple

formé à l'extrémité inférieure de la capsule représente la zone dans laquelle se trouve le laitier dans la capsule. Dans ces conditions la mesure d'un ΔT nul est la certitude que le mélange se trouve entièrement dans une zone parfaitement homogène en température.

3.52 - Alimentation électrique du four

Le four est branché avec un régulateur à résistance constante de G. CAVALIER (12b). Ce régulateur peut réguler la température du four à $\pm$ 1ºC mais ne peut être utilisé que dans le cas où le liquidus est déterminé par la méthode de trempe. Dans le cas des mesures par A.T.D. il est souhaitable d'avoir un programme de travail à température croissante et décroissante.

Un programme de température associé au régulateur habituel des fours à enroulement molybdène (12b) conduit à des fluctuations du couple différentiel provenant de l'asservissement du régulateur. Pour éviter cette difficulté on substitue au régulateur le montage de la figure 9 où une cellule photorésistante éclairée par une lampe permet de compenser les variations du secteur. En effet une lampe alimentée par le secteur envoie un spot sur la cellule. Une variation d'intensité lumineuse consécutive à un changement de tension du secteur provoque une variation de la polarisation grille de façon à compenser la fluctuation du secteur.

La variation de puissance est composée d'une inductance à saturation en série dans l'alimentation du four. Son enroulement continu est placé dans le circuit d'anode d'une lampe de puissance (type 807). La polarisation est réglée par un potentiomètre dont le curseur est solidaire d'un moteur (M). Une alimentation séparée fournit la haute tension nécessaire à la lampe de puissance.

Le programme. Le programme est décrit sur la figure 9. Le potentiomètre B une fois le curseur du potentiomètre C en position basse, fixe la limite inférieure de la température dans le four. Le potentiomètre A (le curseur du potentiomètre C en position haute) fixe la limite supérieure de la température du four. Le déplacement du curseur du potentiomètre C est obtenu par un moteur M à deux sens de rotation. Une fois fixée la vitesse de rotation de l'arbre moteur (1 tour en 30 minutes) on dispose d'un jeu d'engrenage pour obtenir une augmentation ou une

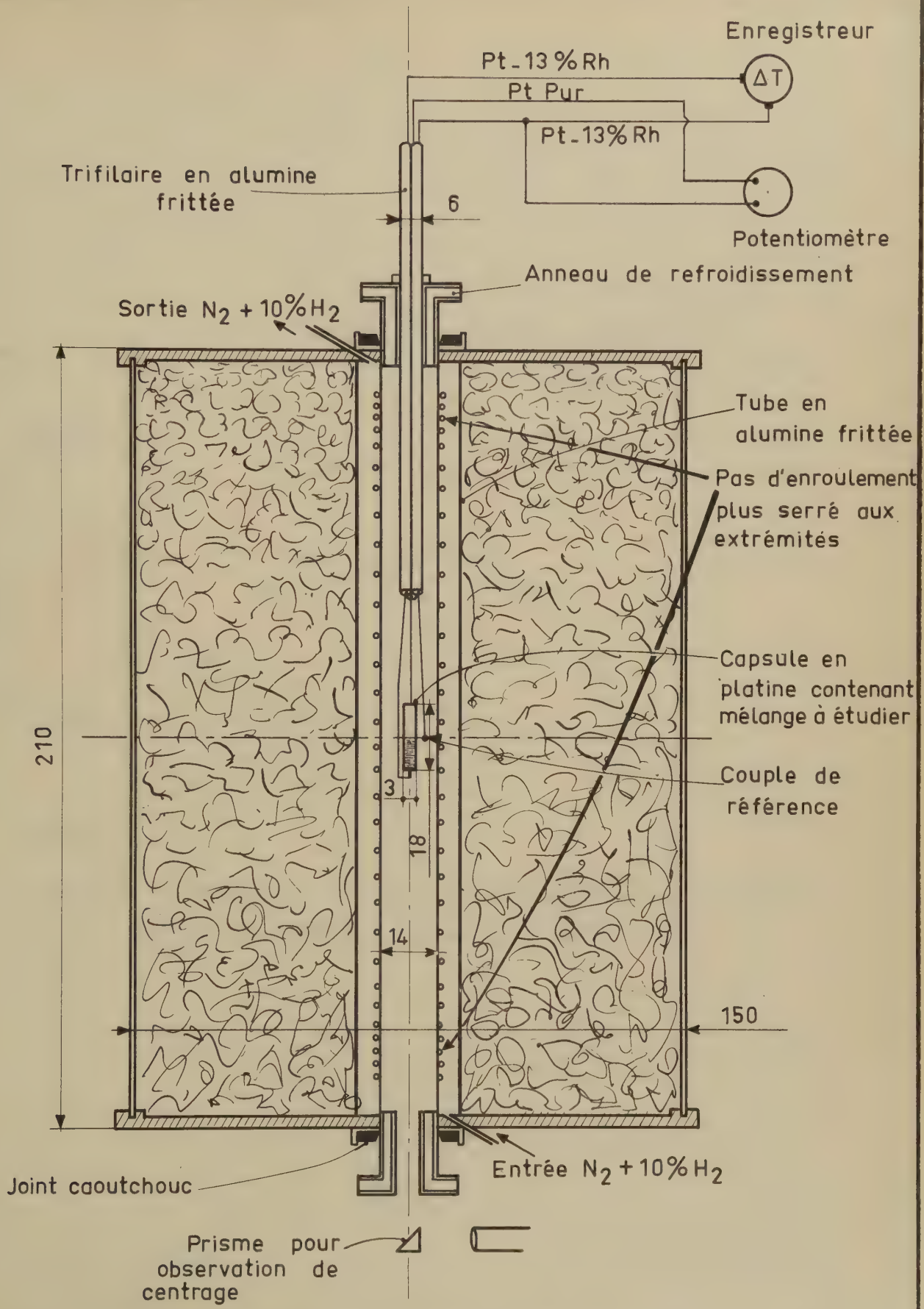
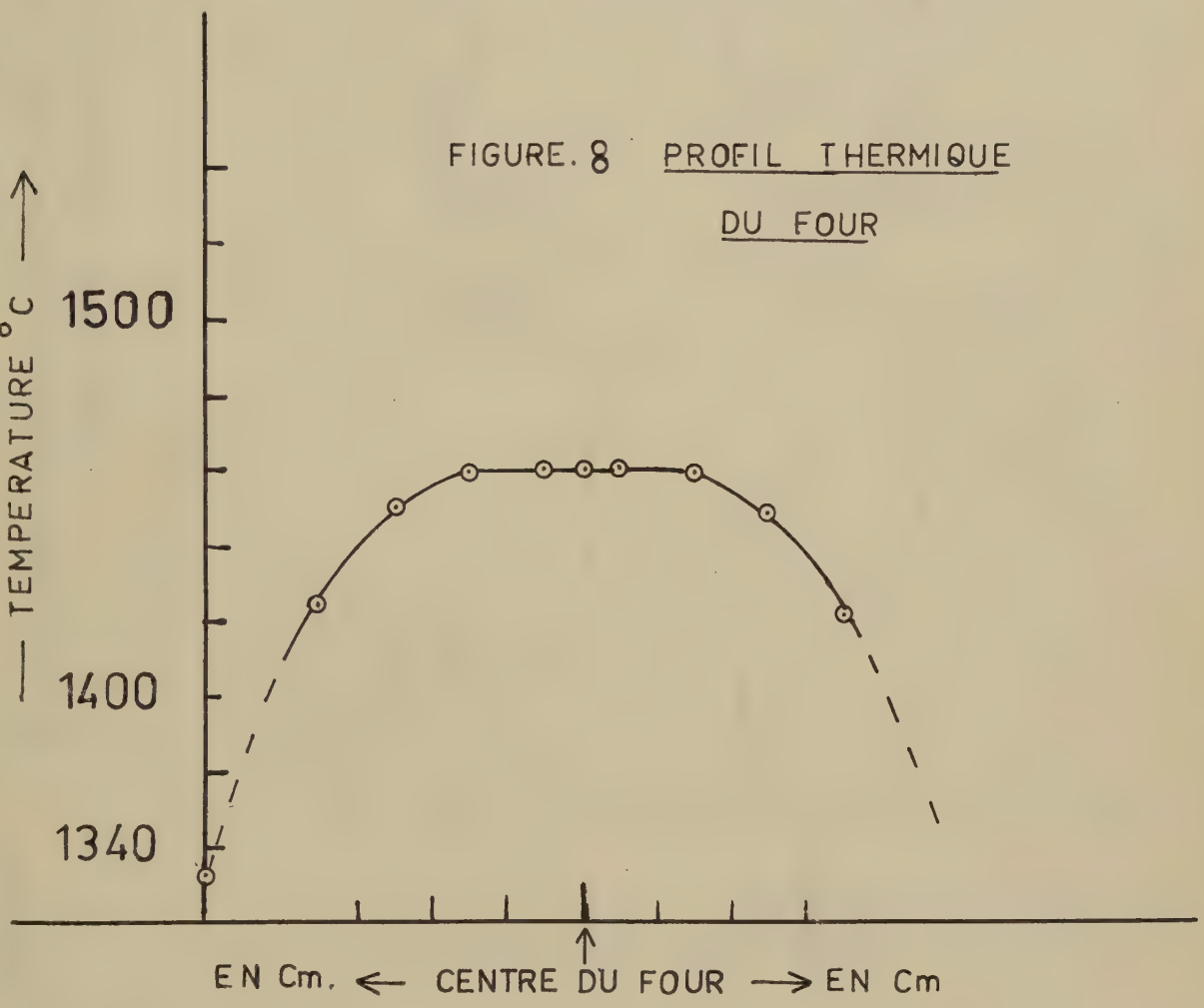


Fig. 7 - Four pour ATD montrant le support pour la capsule

FIGURE. 8 PROFIL THERMIQUE DU FOUR



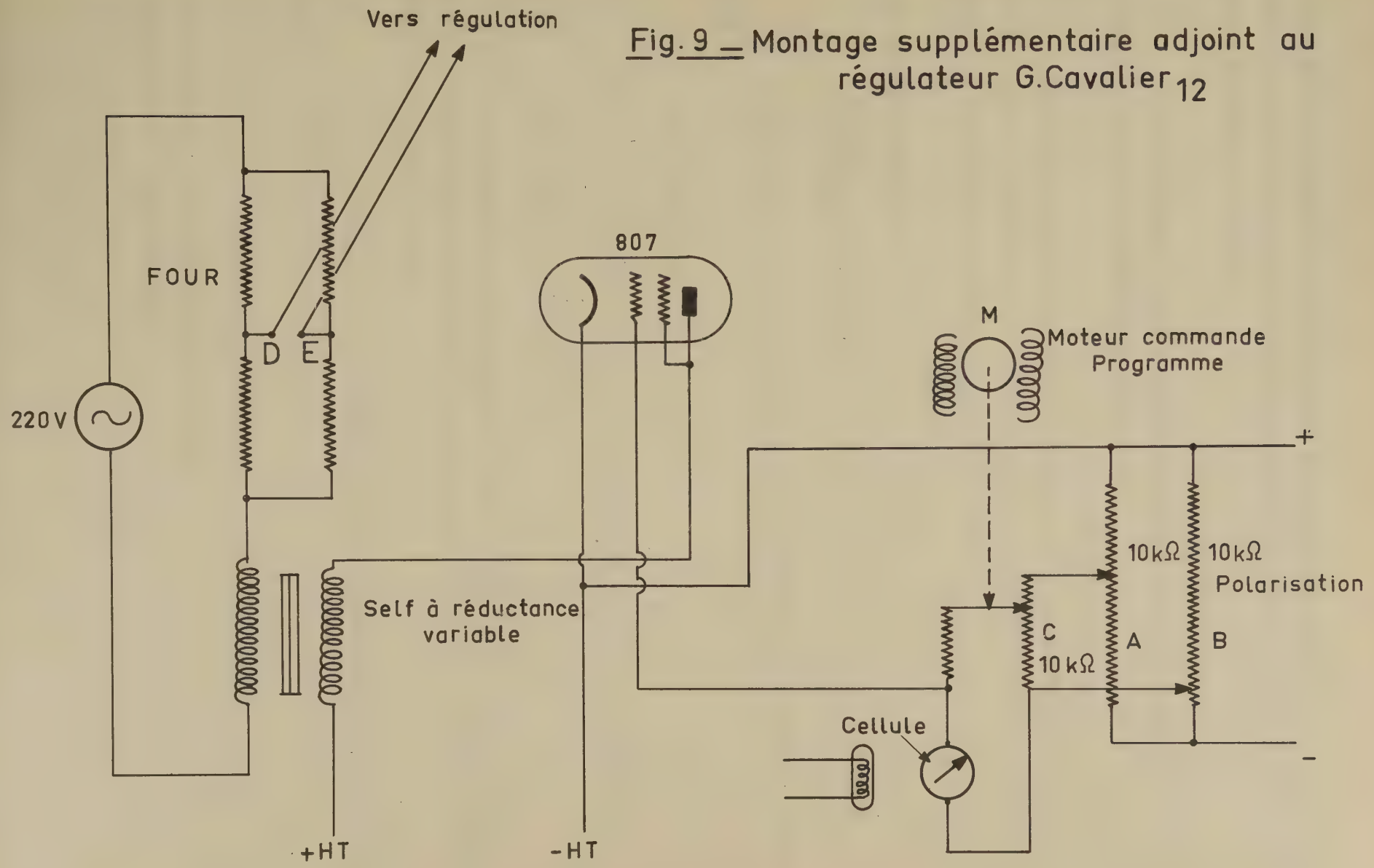


Fig. 9 _ Montage supplémentaire adjoint au régulateur G.Cavalier [12]

diminution de la température dans une plage de température choisie en un temps donné. Pendant les essais plusieurs vitesses de variation de température ont été utilisées variant de 4ºC/mn à 35ºC/mn.

L'neregistrement de ΔT obtenu avec un corps inerte ne montre aucune fluctuation lors d'un essai en température croissante.

Dans le cas d'une régulation de température (cas de trempe) le point D et le point E (voir la figure 9) sont branchés avec le panneau de régulation dont un détail est donné dans le texte mentionné en référence.

3.6. Matières premières

3.61 - Fluorure de calcium

CaF_2 "Extra pur" (*). La teneur maximale probable en impuretés n'excède pas 0,075 %.

3.62 - La silice

La silice utilisée est une "silice fondue en poudre" (**) très pure.

3.63 - Oxyde de calcium

Du carbonate de calcium précipité dont la teneur en impuretés maximale probable n'excède pas 0,076 % est utilisé comme source de CaO. Ce produit après l'analyse montre 55,92 % de CaO.

Après un séchage à 200ºC pendant une nuit on conserve les matières premières dans un dessicateur.

- - - - - - - - - - - - - - -

(*) Provenance : British Drug House (B.D.H.)

(**)Provenance : Rhône Poulenc

3.7 - Préparation du laitier

Le $CaCO_3$ est calciné pendant deux heures à 1000ºC, puis mélangé avec les autres ingrédients et immédiatement introduit dans la capsule celle-ci étant alors fermée. L'ensemble est suspendu dans le four et chauffé à une température plus élevée que la température de liquidus envisagée et maintenu pendant 30 minutes. Le laitier est ensuite refroidi rapidement en coupant l'alimentation électrique du four (150º C/mn à 1500º C). L'analyse thermique différentielle est effectuée sur ce laitier formé in situ.

Comme la préparation s'effectue dans un récipient fermé hermétiquement aucune perte ne se produit. Toutefois comme un des produits de réaction, à savoir: SiF_4, est un gaz, on dose chimiquement le fluorure dans le laitier à titre de contrôle.

Le fluor après séparation par distillation est dosé par photocolorimétrie après destruction du complexe coloré titane/acide-chromotropique.

On opère une standardisation de l'attaque et de la distillation du fluor avec un fluorure connu. Compte tenu de cet étalonnage les résultats d'analyse diffèrent de moins de 1 à 1,5 % de la quantité de fluorure prise initialement.

En outre ce laitier après examen sous microscope montre sa parfaite homogénéité.

3.8 - Mesures

Le four étant alimenté en 220 volts alternatif, on trouve un taux impotant de parasites alternatifs aux bornes du couple. Quand on enregistre le $\triangle T$ sur un appareil qui est sensible au courant alternatif (possédant par exemple une amplification électronique à impédance d'entrée élevée) on obtient difficilement un tracé régulier. Pour éviter cet effet perturbateur on utilise un appareil galvanométrique du type "suiveur de spot", à double réflexion et à très haute sensibilité. (Une f.e.m. de 100 microvolts sur le galvanomètre correspond à un déplacement de la plume

de l'enregistreur de 170 mm). La température de référence est mesurée par un potentiomètre à équilibrage manuel, la soudure froide étant maintenue à 0ºC à l'aide de glace fondante.

Pour les essais jusqu'à 1500º C on se sert d'un couple de platine pur-platine 13 % rhodium et une capsule de platine pur. Au-delà on choisit un couple platine 20% rhodium - platine 40 % rhodium avec une capsule de platine 20 % de rhodium (*).

Une vérification de l'étalonnage du dernier couple est obtenue en mesurant la force électromotrice développée par le couple au point de fusion du palladium (1552º C $\pm$ 1º C) et au point de fusion du platine (1769º C $\pm$ 1º C). On s'aperçoit que dans ce domaine de température la valeur donnée par l'étalonnage est seulement de 4º plus haute que la température mesurée, ce qui est en accord avec un travail récent sur ces couples en platine allié (33).

On mesure les liquidus et les solidus à température croissante ou décroissante en utilisant des vitesses qui varient de 4º/mn à 35º/mn selon les cas. Pour les mélanges dont les liquidus sont loin du solidus deux crochets très nets sont obtenus. Pendant l'essai à température croissante, la plume de l'enregistreur montre la première déviation juste au commencement de la formation du liquide, ce qui correspond à l'eutectique. La quantité de liquide qui se forme à ce passage est importante et provoque un crochet endothermique notable. Au cours de la fusion l'enregistrement de $\triangle T$ montre l'évolution thermique du système :

- une diminution lente de $\triangle T$ après le crochet endothermique initial,
- une augmentation lente de $\triangle T$ jusqu'à la température correspondant au liquidus,
- un retour à l'axe ($\triangle T = 0$) une fois le liquidus dépassé (voir photo d'enregistrement).

- - - - - - - - - - - - - - - -

(*) Les fils de platine sont fournis par les Etablissements Lyon Alemand (Paris)

A température décroissante un phénomène semblable se produit, la déviation de la plume de l'enregistreur étant naturellement de sens opposé et les crochets exothermiques.

Plusieurs compositions montrent un crochet à une température intermédiaire entre le solidus et le liquidus. Cette température du crochet intermédiaire correspond, à température croissante, à la disparition complète de la deuxième phase et à température décroissante, à l'apparition de la deuxième phase solide. Cette température se trouve dans la table des résultats expérimentaux (tableau I) sur la colonne des températures intermédiaires.

Si le liquidus est voisin de l'eutectique, l'effet thermique du solidus masque l'effet thermique du liquidus. Dans ce cas on détermine le liquidus seulement en température décroissante.

Dans tous les cas (sauf à une température supérieure à 1600º C) le début des crochets thermiques est très brusque et le dépouillement des enregistrements en est très simplifié.

Pendant une A.T.D. normale où le couple thermoélectrique se trouve immergé dans le sein de l'échantillon, la température exacte de l'effet thermique est souvent faussée à cause de l'effet isolateur de l'échantillon et de la paroi du creuset réfractaire. Dans le dispositif utilisé pour la présente étude le rapport surface/volume de l'échantillon est très grand et le platine étant un bon conducteur thermique permet à la masse entière du mélange d'atteindre vite la température du four. Le couple fournissant l'indication de l'effet thermique étant la paroi même du creuset il n'y a presque aucun décalage de temps entre la réponse du couple et le phénomène thermique.

Ce dispositif est contrôlé en faisant des mesures sur CaF_2 pur et sur un laitier quaternaire du système $CaO-Al_2O_3-SiO_2-MgO$ étudié antérieurement dans ce laboratoire. La méthode a reproduit fidèlement les résultats précédents.

TABLEAU I

N° d'essai	N° de composition	Composition (poids pour cent)						Temp. de changement à l'état solide °C	Solidus °C	Temp. intermédiaire °C	Liquidus °C	Méthode	Observation microscopique	Domaine de cristallisation primaire	Photo
		CaO	CaF_2	2 CaO SiO_2	CaO	CaF_2	SiO_2								
1	M_1	0	100	0	0	100	0	-	-	-	1419,5	A.T.D.	Transparent après refroidissement (observation visuelle		
2	$M_{1,5}$	5	95	0	5	95	0	-	1381	-	1404	A.T.D.	CaF_2 dendrite + cristallisation secondaire	CaF_2	
3	M_2	10	90	0	10	90	0	-	1372	-	1397	A.T.D.	d°	CaF_2	
4	$M_{2,5}$	15	85	0	15	85	0	-	1360	-	1368	A.T.D.	d°	CaF_2	
5	M_3	20	80	0	20	80	0	-	1360	-	1366	A.T.D.	Cristallisation typique d'eutectique	près d'eutectique	II
6	$M_{3,5}$	25	75	0	25	75	0	-	1362	-	1381	A.T.D.	CaO primaire + cristallisation eutectique	CaO	
7	M_4	30	70	0	30	70	0	-	1360	-	1387	A.T.D.	d°	CaO	
8	$M_{4,5}$	35	65	0	35	65	0	-	1361	-	1391	A.T.D.	d°	CaO	III
9	M_5	40	60	0	40	60	0	-	1364	-	1430±3°	A.T.D.	d°	CaO	
10	M_5	40	60	0	40	60	0	-	-	-	1430	Trempe	CaO primaire + cristallisation secondaire	CaO	
11	$M_{5,5}$	45	55	0	45	55	0	-	1360	-	1457	A.T.D.	CaO primaire + cristallisation eutectique	CaO	
12	M_6	50	50	0	50	50	0	-	1363	-	?(*)	A.T.D.	d°	CaO	
13	$M_{6,5}$	55	45	0	55	45	0	-	1362	-	1625(?)**	A.T.D.	d°	CaO	
14	M_7	60	40	0	60	40	0	-	-	-	1670±10°	Trempe	CaO primaire + cristallisation secondaire	CaO	
15	S B_1	0	94,7	5,3	3,45	94,7	1,85	-	?(*)	-	1382	A.T.D.			
16	B_3	0	90	10	6,51	90	3,49	-	1120	-	1368	A.T.D.	Dendrite de CaF_2 + masse fine d'eutectique	CaF_2	
17	B_6	0	75	25	16,275	75	8,725	-	1115	-	1297	A.T.D.	d°	CaF_2	
18	B_8	0	65	35	22,785	65	12,215	-	1109	-	1230	A.T.D.	d°	CaF_2	
19	$B_{9,5}$	0	57,5	42,5	27,662	57,5	14,832	-	1110	-	1180	A.T.D.	d°	CaF_2	
20	$B_{10,5}$	0	52,5	47,5	30,92	52,5	16,577	-	1111	-	1134	A.T.D.	Quelques dendrites de CaF_2 + grande masse de cristallisation eutectique	CaF_2 : près d'eutectique	

N° d'essai	N° de composition	Composition (poids pour cent)						Temp. de changement à l'état solide °C	Solidus °C	Temp. intermédiaire °C	Liquidus °C	Méthode	Observation microscopique	Domaine de cristallisation primaire	Photo
		CaO	CaF_2	2 CaO SiO_2	CaO	CaF_2	SiO_2								
21	B_{11}	0	50	50	32,55	50	17,45	-	1112	-	1112	A.T.D.	Cristallisation fine d'eutectique	Eutectique	IV
22	B_{13}	0	40	60	39,06	40,00	20,94	-	1111	-	1204	A.T.D.	Cristallisation primaire de $\alpha'C_2S$ d'une biréfringence forte et montrant mâclage	C_2S	V
23	B_{15}	0	30	70	45,57	30,00	24,43	-	1103	-	1372(?)**	A.T.D.	d°	C_2S	
24	B_{16}	0	25	75,0	48,825	25,00	26,175	-	1105	-	1444	A.T.D.	d°	C_2S	
25	R	1,23	95	3,77	3,71	95,0	1,315	-	1107	-	1394,5	A.T.D.			
26	$S T_2$	2,46	90	7,54	7,36	90	2,63	-	?(*)	-	1372	A.T.D.			
27	R_3	5,00	80	15,00	14,765	80,00	5,235	-	1109	-	1331	A.T.D.	Dendrite de CaF_2 + cristallisation secondaire	CaF_2	
28	R_{10}	5,0	45	50,0	37,55	45,00	17,45	-	1109	-	1118	A.T.D.	$\alpha'C_2S$ primaire + grande masse de cristallisation fine d'eutectique	C_2S près d'eutectique	
29	R_{12}	5,0	35	60	44,06	35,00	20,94		1111	-	1263	A.T.D.	$\alpha'C_2S$ primaire avec forte biréfringence + cristallisation eutectique	C_2S	
30	R_{14}	5,0	25	70	50,57	25,0	24,43		1104	-	1395,5	A.T.D.	d°	C_2S	X &XI
31	F_6	10	60	30	29,53	60,0	10,47	1040	1095	-	1235	A.T.D.	Dendrite de CaF_2 + masse fine de cristallisation eutectique	CaF_2	
32	F_7	10	55	35	32,785	55,0	12,215	1043	1106	-	1177	A.T.D.	d°	CaF_2	VII
33	F_8	10	50	40	36,04	50,0	13,96	-	1108	-	1146	A.T.D.	d°		
34	F_9	10	45	45	39,295	45,0	15,705	1024	(?)**	-	1105	A.T.D.	Rare dendrite de CaF_2 + grande masse fine de cristallisation eutectique	près d'eutectique	VIII
35	F_{10}	10	40	50	42,55	40,0	17,45	-	1105	-	1118	A.T.D.	Cristallisation fine d'eutectique	près d'eutectique	
36	F_{12}	10	30	60	49,05	30,0	20,94	-	1112	1199	1215	A.T.D.	C_3S primaire + cristallisation eutectique	C_3S	
37	F_{14}	10	20	70	55,57	20,0	24,43	1025	1089(?)**	-	1438	A.T.D.	d°	C_3S	
38	F_{15}	10	15	75	58,825	15,0	26,175	-	-	-	1645±5°	Trempe	C_3S + cristallisation secondaire	C_3S	
39	T_2	15	75	10	21,510	75,00	3,49	-	1111	-	1347	A.T.D.	Dendrite de CaF_2 + cristallisation secondaire de CaO	CaF_2	
40	T_4	15	65	20	28,02	65,0	6,98	1048	1102	-	1298	A.T.D.	d°	CaF_2	
47	T_6	15	55	30	34,63	55,0	10,47	-	1104	-	?(*)	A.T.D.	CaF_2 dendrite + cristallisation secondaire	CaF_2	XIII

N° d'essai	N° de composition	Composition (poids pour cent)						Temp. de changement à l'état solide °C	Solidus °C	Temp. intermédiaire °C	Liquidus °C	Méthode	Observation microscopique	Domaine de cristallisation primaire	Photo
		CaO	CaF_2	2 CaO SiO_2	CaO	CaF_2	SiO_2								
41	T_8	15	45	40	41,02	45,0	13,96	-	1104	- ((	1130	A.T.D.	Quelques dendrites de CaF_2 + cristallisation eutectique	CaF_2	
42	T_8	15	45	40	41,02	45,0	13,96	-	1109,5	(	1135	A.T.D.	d°	CaF_2	
43	T_9	15	40	45	44,295	40,00	15,705	1050	? (*)	-	1108	A.T.D.	Une masse très fine de cristallisation eutectique	près d'eutectique	
44	T_9	15	40	45	44,295	40,00	15,705	1049	1106	-	1118	A.T.D.	d°	d°	
45	T_{10}	15	35	50	47,55	35,00	17,45	-	1114	-	1176	A.T.D.	C_3S primaire + cristallisation fine secondaire	C_3S	
46	T_{12}	15	25	60	54,06	25,0	20,94	-	1116	-	1429	A.T.D.	d°	C_3S	
48	N_2	20	70	10	26,51	70,0	3,49	-	1109	-	1344	A.T.D.	Dendrite de CaF_2 + cristallisation secondaire	CaF_2	
49	N_4	20	60	10	33,02	60,0	6,98	-	1105	1204	1286	A.T.D.	d°	CaF_2	
50	N_6	20	50	30	39,53	50,0	10,47	-	1112	-	1184	A.T.D.	d°	CaF_2	
51	N_7	20	45	35	42,785	45,0	12,215	-	1116	-	1156	A.T.D.	d°	CaF_2	
52	N_8	20	40	40	46,04	40,0	13,96	-	1100	-	1113	A.T.D.	Une grande masse de cristallisation fine d'eutectique	près d'eutectique	
53	$N_{8,5}$	20	37,5	42,5	47,67	37,5	14,83	-	1109	-	1119	A.T.D.	Une grande masse de cristallisation fine	d°	
54	N_{10}	20	30	50	52,55	30,0	17,450	1056	1104	-	1218	A.T.D.	Cristallisation primaire de C_3S + cristallisation secondaire	C_3S	
55	N_{12}	20	20	60	59,06	20,0	20,94	1046	1105	1201	?(*)	A.T.D.	d°	C_3S	
56	N_{12}	20	20	60	59,06	20,0	20,94	1046	1107	-	1553	A.T.D.	d°	C_3S	
57	Q_7	25	40	35	47,8	40,0	12,2	-	1112	-	1146	A.T.D.	CaF_2 dendrite + cristallisation secondaire	CaF_2	
58	Q_8	25	35	40	51,04	35,0	13,96	-	1106	-	1111	A.T.D.	Cristallisation fine d'eutectique	près d'eutectique	
59	Q_{12}	25	15	60	64,06	15,0	20,94	-	-	-	1645±5	Trempe	C_3S primaire + un verre avec germe	C_3S	
60	S_2	30	60	10	36,51	60,0	3,49	-	?(*)	- ((	1355	A.T.D.	CaF_2 dendrite + cristaux secondaires de CaO et CaF_2	CaF_2	XII
61	S_2	30	60	10	36,51	60,0	3,49	-	1107	- (	1315	A.T.D.	d°	CaF_2	

N° d'essai	N° de composition	Composition (poids pour cent)						Temp. de changement à l'état solide °C	Solidus °C	Temp. intermédiaire °C	Liquidus °C	Méthode	Observation microscopique	Domaine de cristallisation primaire	Photo
		CaO	CaF_2	2 CaO SiO_2	CaO	CaF_2	SiO_2								
62	S_4	30	50	20	43,02	50,00	6,98	-	1094	-	1252	A.T.D.	CaF_2 dendrite + cristaux secondaires de CaO et CaF_2	CaF_2	
63	S_6	30	40	30	49,53	40,0	10,47	-	1108	-	1146	A.T.D.	Quelques dendrites de CaF_2 + masse fine cristallisation eutectique	CaF_2	
64	S_6	30	40	30	49,53	40,0	10,47	-	1107	- vérification	1162 Trempe	A.T.D.	d°	CaF_2	
65	S_7	30	35	35	52,785	35,00	12,215	-	-	-	1106	A.T.D.	Cristallisation fine typique d'eutectique	eutectique	
66	S_8	30	30	40	56,04	30,00	13,96	-	1109	-	1176		Quelques cristaux de C_3S primaire + cristallisation eutectique	C_3S	
67	S_8	30	30	40	56,04	30,00	13,96	1037	1109	- Confirmation	1176	A.T.D. Trempe	d° C_3S primaire	C_3S C_3S	
68	S_9	30	25	45	39,295	25,0	15,705	-	1109	1140	?(*)	A.T.D.	C_3S primaire + cristallisation eutectique	C_3S	
69	S_9	30	25	45	39,295	25,0	15,705	1049	1104	1134	1341	A.T.D.	d°	C_3S	
70	S_{10}	30	20	50	62,55	20,0	17,45	-	1108	1173	? (*)	A.T.D.	d°	C_3S	
71	S_{10}	30	20	50	62,55	20,0	17,45	-	1108	1153	1473	A.T.D.	d°	C_3S	
72	H_1	35	60	5	38,25	60	1,74	-	1067(?) **	-	1340	A.T.D.	Cristaux de CaO et CaF_2 dans leur forme de cristallisation primaire - CaO primaire confirmé par trempe	CaO	
73	H_2	35	55	10	41,51	55	3,49	-	1118	-	1330	A.T.D.	d°	CaO	XIV
74	H_2	35	55	10	41,51	55	3,49	-	1085,5 (?) **	-	1310,5	A.T.D.	d°	CaO	
75	H_4	35	45	20	42,02	45,0	6,98	-	1107	1244	1259	A.T.D.	d°	CaO	
76	H_6	35	35	30	54,53	35,0	10,47	1037	1101	1118	1141	A.T.D.	CaO primaire + grande masse de cristallisation eutectique	CaO près d'eutectique	

N° d'essai	N° de composition	Composition (poids pour cent)						Temp. de changement à l'état solide °C	Solidus °C	Temp. intermédiaire °C	Liquidus °C	Méthode	Observation microscopique	Domaine de cristallisation primaire	Photo
		CaO	CaF_2	2 CaO SiO_2	CaO	CaF_2	SiO_2								
77	H_6	35	35	30	54,53	35,0	10,47		1099	1122,5	?(*)	A.T.D.	CaO primaire + grande masse de cristallisation eutectique	CaO près d'eutectique	
78	H_6	35	35	30	54,53	35,0	10,47				1148±5°	Trempe	CaO primaire	CaO	
79	H_7	35	30	35	57,785	30,0	12,215	1025	1103	-	1141	A.T.D.	C_3S primaire + grande masse eutectique	C_3S près d'eutectique	
80	H_7	35	30	35	57,785	30,0	12,215	-	-	-	1141±5°	Trempe	C_3S primaire	C_3S	
81	H_8	35,0	25,0	40,0	61,04	25,0	13,96	1040	1111	1143	1277	A.T.D.	C_3S primaire + cristallisation secondaire	C_3S	
82	L_2	40	50	10	46,51	50,0	3,49	-	1095	1316	1437	A.T.D.	CaO primaire + cristallisation secondaire	CaO	
83	L_2	40	50	10	46,51	50,0	3,49	-	-	-	1437±4°	Trempe	CaO primaire	CaO	
84	L_4	40	40	20	53,0	40,0	6,98	-	1105	1240	?(*)	A.T.D.			
85	L_4	40	40	20	53,0	40,0	6,98	-	1104	1244	1534	A.T.D.	CaO primaire + cristallisation secondaire	CaO	
86	L_5	40	35	25	65,275	35,0	8,725	1030	1101	-	?(*)	A.T.D.			
87	L_6	40	30	30	59,53	30,0	10,47	-	1096	-	1488(?)**	A.T.D.	Pas de présence d'un composé en forme primaire	?	
88	L_6	40	30	30	59,53	30,0	10,47	-	1105	1116	1389(?)**	A.T.D.	d°	?	
89	L_6	40	30	30	59,53	30,0	10,47	-	-	-	1550±15°	Trempe	CaO primaire	CaO	
94	L_7	40	25	35	62,785	25,00	12,215	-	1111	-	1582(?)**	A.T.D.	Cristallisation fine peut être près de courbe limite	?	
90	L_8	40	20	40	66,04	20,00	13,96	1030	1109	1148	?(*)	A.T.D.			
91	L_8	40	20	40	66,04	20,00	13,96	-	-	-	1352±5°	Trempe	C_3S primaire	C_3S	
93	L_9	40	15	45	62,295	15,00	15,705	-	1105	1176	1544	A.T.D.	C_3S primaire + cristallisation secondaire	C_3S	
95	I_2	45	45	10	51,51	45,00	3,49	1052	1082(?)**	1291	?	A.T.D.	CaO primaire + cristallisation secondaire	CaO	
96	I_4	45	35	20	58,02	35,00 Vérification	6,980	1041	1106	1205	1609 1609±5°	A.T.D. Trempe	d° CaO primaire	CaO CaO	

(*) Pas de point d'arrêt net

(**) Point d'arrêt peu net

N° d'essai	N° de composition	Composition (poids pour cent)						Temp. de changement à l'état solide °C	Solidus °C	Temp. intermédiaire °C	Liquidus °C	Méthode	Observation microscopique	Domaine de cristallisation primaire	Photo
		CaO	CaF_2	2 CaO SiO_2	CaO	CaF_2	SiO_2								
97	I_8	45	15	40	71,04	15,00	13,96	-	-	-	1745±15°	Trempe	CaO primaire	CaO	
98	I_6	45	25	30	64,53	25,0	10,47	-	-	-	1620±15°	Trempe	CaO primaire	CaO	
99	K_2	50	40	10	56,51	40,0	3,49	-	1108	1320	1625	A.T.D.	CaO primaire + cristallisation secondaire	CaO	
100	K_4	50	30	20	63,02	30,0	6,98	-	-	-	1670±20°	Trempe	CaO primaire	CaO	
101	V_2	55	35	10	61,51	35,0	3,49	-	-	-	1645±5°	Trempe	CaO primaire	CaO	
102	V_4	55	25	20	68,02	25,0	6,98	-	-	-	>1745	Trempe	CaO primaire	CaO	
103	E	11,5	42,0	46,5	41,77	42,0	16,23	1027	1096	-	1111	A.T.D.	Cristallisation fine très près d'eutectique	près d'eutectique	
104	E_x	13,0	42,0	45,0	42,295	42,0	15,705	-	1105	-	1111	A.T.D.	d°	d°	
105	ST_1	1,225	95	3,77	3,679	95	1,32	-	1107(?)**	-	1397	A.T.D.			
106	ST_3	13,475	45	41,447	40,47	45	14,47	1042	1107	-	1128	A.T.D.	C_3S primaire + cristallisation eutectique	C_3S	
107	ST_4	17,15	30	52,78	51,51	30	18,42	1041	1109	-	1217	A.T.D.	d°	C_3S	

(*) - Le liquidus n'est pas trouvé

(**) - L'effet thermique n'est pas très net

C_2S - 2 CaO SiO_2

C_3S - 3 CaO SiO_2

Les compositions qui sont loin de l'eutectique donnent une valeur pour cet eutectique légèrement plus élevée que celles données par les compositions plus voisines de la composition eutectique. Cela est normal puisque les compositions qui se situent loin de l'eutectique ne donnent à cette température qu'une petite quantité de liquide. Mais comme la valeur de la température de l'eutectique est donnée par plusieurs compositions cela ne pose aucun problème pour sa détermination exacte.

Pendant l'essai à température décroissante une hétérogénéité se produit dans le mélange fondu, due à la sédimentation des cristaux primaires au fond de la capsule. Pour cette raison l'essai suivant en température croissante n'est pas très reproductible. Pour éviter cette difficulté, on porte le mélange après chaque essai en température décroissante, à une température plus élevée que sa température de liquidus, on le maintient pendant 30 minutes et on le refroidit ensuite très vite en coupant l'alimentation électrique du four. Le mélange ainsi trempé est utilisé pour le prochain essai à température croissante.

Normalement ces laitiers ne montrent pas une surfusion notable pendant l'essai à température décroissante. Pourtant, quelques laitiers dont les compositions se trouvent à l'intérieur du triangle $CaO-CaF_2-2\ CaO.SiO_2$ présentent une surfusion allant jusqu'à 20º C au-dessous du vrai liquidus quand la vitesse de refroidissement est d'environ 30º C/mn.

3.9 - Avantages du dispositif utilisé

a) Ce dispositif permet de travailler dans un milieu fermé évitant ainsi une réaction possible avec les constituants de l'atmosphère ambiante.

b) Ce dispositif permet de travailler avec des matières volatiles.

c) Une petite quantité de matières (100-150 mg) est suffisante pour un essai normal.

d) Possibilité de travailler jusqu'à 1700º C.

On a noté un phénomène intéressant qui s'est produit pendant plusieurs essais d'A.T.D. Souvent, pendant l'essai à température croissante, un petit crochet exothermique se produit juste avant le crochet endothermique (dû à la fusion du solide). En température décroissante un pareil phénomène se produit dans le sens inverse, c'est-à-dire un petit effet endothermique juste avant l'effet exothermique dû à la cristallisation. Ces phénomènes ne se produisent pas pour toutes les compositions. Dans les cas où il se produit, le phénomène est parfaitement reproductible.

3.10 - Deux cas où le liquide n'a pas été obtenu

a) Les compositions des diagrammes binaires $CaO-CaF_2$; $2\ CaO.SiO_2-CaF_2$ et de $3\ CaO.SiO_2-CaF_2$ donnent des résultats très acceptables. Les résultats avec les compositions à l'intérieur du diagramme, sauf celles qui sont situées au voisinage du sommet de CaO sont aussi très satisfaisants. Si on regarde le diagramme ternaire ainsi établi, on voit que dans le domaine riche en CaO la pente se redresse très vite. La quantité de solide qui se forme pour un refroidissement donné est faible et par conséquent le liquidus est peu accentué. Pour ces compositions on n'obtient que l'eutectique et le cas échéant la température correspondant à l'apparition d'une deuxième phase.

b) Pendant les essais à température plus élevée que 1650º C le ΔT évolue lentement. Cette condition peut être améliorée en utilisant un four d'un espace laboratoire plus large que le nôtre.

Les compositions dont le liquidus n'a pas pu être déterminé par la méthode d'A.T.D. sont étudiées par la méthode de trempe.

3.11 - Méthode de trempe

3.111 - Le principe de la méthode de trempe, d'ailleurs bien connu, consiste en ce que l'on porte une très faible quantité du mélange homogène (en état vitreux dans la plupart des cas) dans un récipient de platine à une température et une pression déterminées, on le maintient dans ces conditions jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint. Ensuite on refroidit brutalement l'échantillon pour figer le mélange à l'état d'équilibre. Si la température de trempe est plus élevée que celle du liquidus on

obtient des cristaux bien formés de la phase primaire dans une masse de liquide qui reste à l'état vitreux après trempe.

Les compositions étudiées dans ce système contiennent très peu de silice et sont riches en CaO et CaF_2 qui tous les deux favorisent la dévitrification. Après trempe, même très brutale on ne réussit pas à figer le liquide en un verre. Cette méthode est pourtant utile car, après trempe, on arrive à identifier les cristaux primaires (qui sont distincts et bien formés) entourés des cristaux formés pendant les trempes.

Pour déterminer le liquidus il faut faire plusieurs trempes pour chaque composition en dessous et au-dessus du liquidus supposé pour arriver à encadrer le liquidus dans un intervalle de température acceptable.

3.112 - Préparation des mélanges pour la méthode de trempe

L'échantillon pour l'essai par trempe est d'environ 15-20 mg. Cette quantité étant prélevée sur une masse d'environ 400 mg de mélange il faut être sûr que le prélèvement soit bien représentatif de la composition étudiée. Pour cela on homogénéise le mélange avant le prélèvement.

Homogénéisation du mélange

On prépare le mélange à étudier d'un poids total de 400 mg en utilisant de l'alcool éthylique absolu et pur. Après séchage on introduit le mélange dans une capsule de platine pur très mince (parois 5/100 mm) et ensuite on scelle la capsule hermétiquement par soudage dans une flamme gaz de ville-oxygène. Plusieurs échantillons préparés ainsi s'homogénéisent dans un four à 1000º C pendant 3 heures. Sur un prélèvement de ce produit on dose le fluor et on constate qu'une homogénéisation parfaite est obtenue.

3.113 - Dispositif de trempe

La trempe est obtenue dans le même four par une chute dans de l'eau de

la capsule en platine contenant le mélange. On procède à cette chute par fusion d'un fil fin de platine rhodié (0,05 mm, Pt-20 % Rh) par passage de courant électrique (figure 10) grâce à un autotransformateur réglable. La suspension et les amenées de courant sont constituées par 2 fils de platine rhodié (diamètre 0,5 mm) auxquels on soude une boucle du fil de 0,05 mm après y avoir enfilé un petit élément d'isolateur bifilaire. Par le second trou de l'isolateur passe un autre fil de platine rhodié (0,5 mm) directement soudé à la partie supérieure de la capsule. Le couple de mesure du type platine-20 % rhodium/platine-40 % rhodium est placé à côté de la capsule.

D'abord on porte le mélange à une température de 50º C à 100º C au-dessus du liquidus envisagé et on le maintient pendant 30 minutes puis on le refroidit lentement jusqu'à la température de trempe. Le mélange reste à cette température ($\pm$ 1º C) pendant 45 minutes (cette durée doit être suffisante pour atteindre l'équilibre). A la fin de cette expérience à température constante un passage de courant électrique coupe le fil fin qui tient la capsule. La capsule tombe dans un récipient d'eau froide qui se trouve juste à la partie inférieure du four. La capsule est parfaitement étanche et aucune réaction avec le milieu de trempe n'est possible. La hauteur de chute de la capsule est d'environ 15 cm.

Quand on étudie plusieurs compositions à la même température trois ou quatre capsules sont trempées en une seule fois.

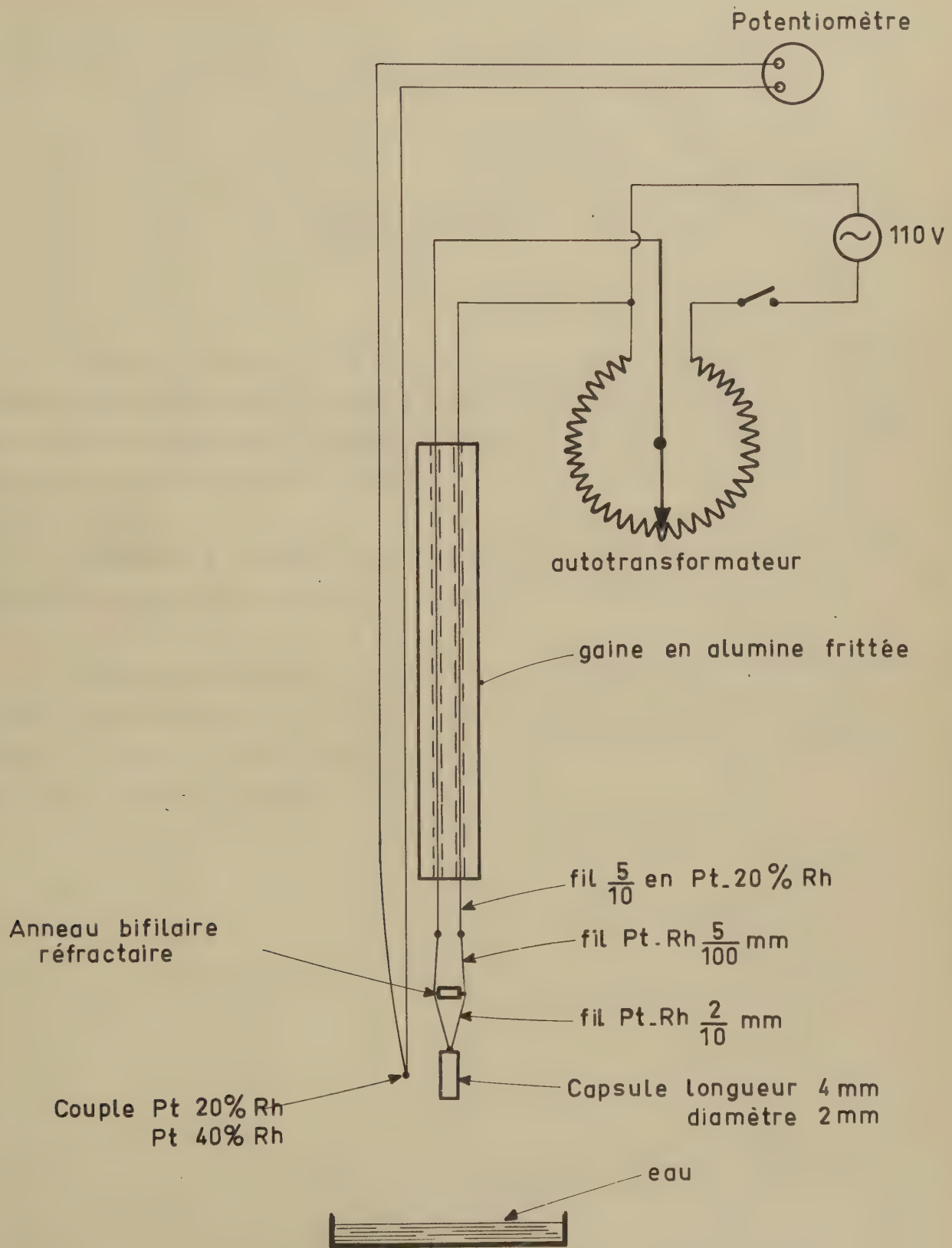


Fig.10_ Dispositif de trempe

4. ETUDE DES PHASES

L'étude des phases est faite avec un microscope pétrographique. Comme dans la plupart des cas CaO, CaF_2, 2 $CaO.SiO_2$ cristallisent très bien avec des formes distinctes et comme leurs caractéristiques optiques sont assez bien connues, un examen des phases au microscope suffit largement.

On procède à un examen pétrographique des poudres dans la plupart de cas. Dans quelques cas, une lame mince est préparée par la méthode classique.

Pour quelques essais, par exemple pour la préparation de 3 $CaO.SiO_2$ et de 2 $CaO.SiO_2$ par réaction à l'état solide, et pour l'étude de la décomposition de 3 $CaO.SiO_2$ à basse et à haute température, on a procédé à une étude par rayons-X pour l'identification des phases présentes.

5. RESULTATS ET LEUR DISCUSSION

Les résultats expérimentaux et les observations microscopiques se trouvent dans le tableau I. Pour chaque composition on donne le solidus, le liquidus, et dans beaucoup de cas la température intermédiaire correspondant à l'apparition de la deuxième phase solide. La température de 1030º C est due à une réaction à l'état solide qui sera expliquée plus tard (voir 5.53).

Dans le cas des compositions pour lesquelles la méthode d'A.T.D. n'est pas efficace on porte sur le tableau I les résultats obtenus par trempe. On ne donne que le liquidus et l'examen microscopique du laitier après trempe. La température du liquidus déterminée par trempe est la température moyenne de deux trempes successives au-dessus et au-dessous du liquidus.

5.1 - Système binaire $CaO-CaF_2$

Le diagramme établi par le présent travail se trouve sur la figure 11 (voir aussi les figures 2a et 4).

Le point de fusion de CaF_2 déterminé antérieurement par différents expérimentateurs est montré ci-dessous :

1330º C	Ruff et Plato
1360º C	Fodofieffe
1361º C	Pascal
1378º C	Karandejew
1392º C	Nacken
1386º C	Eitel (1)
1390º C	Budnikov et Tresviatskii (7)
1404º C	Porter et Brown (34)
1420º C	Baak et Olander (3)
1418º C	Kelley (37)

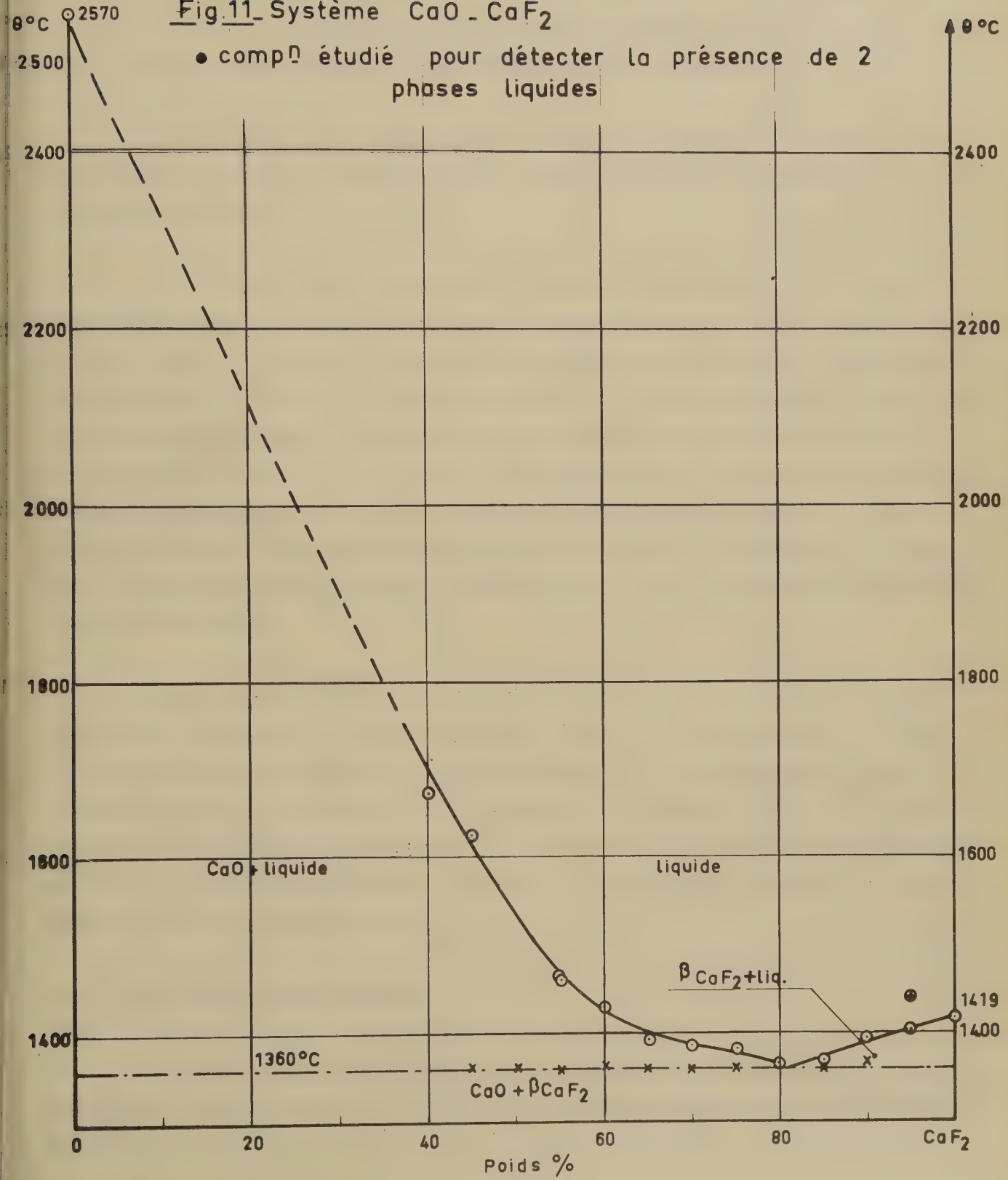


Fig.11 Système CaO - CaF2
• compn étudié pour détecter la présence de 2 phases liquides
θ°C
2570
2500
2400
2200
2000
1800
1600
1400
1419
1360°C
CaO + liquide
liquide
β CaF2+liq.
CaO + β CaF2
0
20
40
60
80
CaF2
Poids %

La température de fusion de CaF_2 déterminée dans le présent travail est égale à 1419º C ± 1º C. L'eutectique entre CaO et CaF_2 se trouve à 80,5 % de CaF_2 et 19,5 % de CaO, à une température de 1360º C. Les mesures de liquidus sont faites jusqu'à 1650º C. On peut noter que la courbe est très plate jusqu'à 35 % de CaO.

Pour vérifier la présence d'un domaine de non miscibilité des deux phases liquides dans le système CaO-CaF_2 comme le montre BAAK (voir la figure 2a) on procède de la façon suivante :

- on chauffe 200 mg d'un mélange contenant 95 % de CaF_2 et 5 % de CaO jusqu'à 1500º C dans une capsule de platine fermée hermétiquement. Après avoir maintenu à 1500º C pendant 15 minutes on fait baisser la température lentement jusqu'à 1440º C (point ⊕ sur la figure 11). Le mélange reste à cette température (1440 ± 2º C) pendant une heure et demie. Puis le laitier est trempé dans l'eau selon la méthode décrite plus haut (voir 3.113). Une lame mince préparée avec ce mélange bien homogène utilisé entièrement ne montre pas par examen microscopique de séparation en deux phases liquides. Le laitier contient des germes très petits uniformément distribués dans la masse du produit. En effet la température de trempe est nettement supérieure à celle du liquidus.

Comme BAAK n'a publié aucune photographie de ses lames minces, il est difficile de juger ce qu'il avait réellement obtenu. Il est très probable que dans l'essai de BAAK il se produisait une notable décomposition de CaF_2. Le CaO ainsi formé se déposait sur le fond du creuset par gravité (densité de CaO = 3,32 contre 3,18 pour CaF_2). Ce laitier montre alors à l'examen en lame mince une sédimentation de CaO avec une ligne de séparation très nette et non pas une séparation en deux phases liquides (voir photo 1b).

5.2 - Coupe binaire CaF_2-2 CaO.SiO_2

Une coupe binaire CaF_2-2 CaO.SiO_2 apparaît sur la figure 12. Il y a un eutectique à 49,5 % de CaF_2 et 50,5 % de 2 CaO.SiO_2. La température de l'eutectique est 1111º C.

5.3 - Coupe binaire CaF_2 - 3 CaO . SiO_2

La coupe binaire CaF_2 - 3 CaO . SiO_2 apparaît sur la figure 13 . Il y a un eutectique à 1107°C pour 41,5 % de CaF_2 et 58,5 % de 3 CaO.SiO_2 .

Il a été montré par CARLSON (2) que 3 CaO.SiO_2 se décompose en 2 CaO.SiO_2 et CaO dans l'intervalle 1000-1300°C. En dessous de cette température il existe, mais sous forme métastable. La présence de 3 CaO.SiO_2 en équilibre avec le bain à une température inférieure à 1300°C sera démontrée plus tard (voir 5.53).

Quand on compare le diagramme binaire CaO-CaF_2 avec les diagrammes binaires CaF_2- 2 CaO.SiO_2 et 3 CaO.SiO_2-CaF_2 on s'aperçoit que l'effet de CaF_2 sur l'abaissement de la température de fusion des silicates de calcium est beaucoup plus important que sur CaO seul. Le domaine de cristallisation primaire de CaF_2 est aussi plus important que dans le cas du binaire CaO-CaF_2.

5.4 - Le diagramme ternaire CaO-CaF_2- 2 CaO.SiO_2

Le diagramme ternaire CaO-CaF_2- 2 CaO.SiO_2 se trouve sur la figure 14 . Celui publié par EITEL se trouve sur la figure 1 .

Les compositions étudiées n'englobent pas le composé défini 3 CaO.2 SiO_2. CaF_2 (22) (CaO-45,90 % ; SiO_2- 32,78 % ; CaF_2- 21,31 %) . Ce composé appelé "Cuspidine" se situe légèrement au-delà à droite de la ligne de conjugaison CaF_2- 2 CaO.SiO_2. Il est bien connu et identifié dans les laitiers basiques d'aciérie. Il est incongruent et se décompose en CaO.SiO_2 , CaO et SiF_4 avant son point de fusion. Les mesures présentes permettent de penser qu'il n'existe pas dans le diagramme étudié de domaine où ce composé défini cristallise comme phase primaire.

Le diagramme contient quatre domaines de cristallisation primaire de CaO, CaF_2, 2 CaO.SiO_2 et 3 CaO.SiO_2 respectivement. Il y a deux eutectiques ternaires. Le premier E_1 à 1104°C pour 10 % poids CaO, 46 % 2 CaO.SiO_2 et 44 % CaF_2; en ce point 2 CaO.SiO_2 , CaF_2 et 3 CaO.SiO_2 cristallisent ensemble à partir de la composition

Fig.12 – 2 CaO.SiO_2 - CaF_2

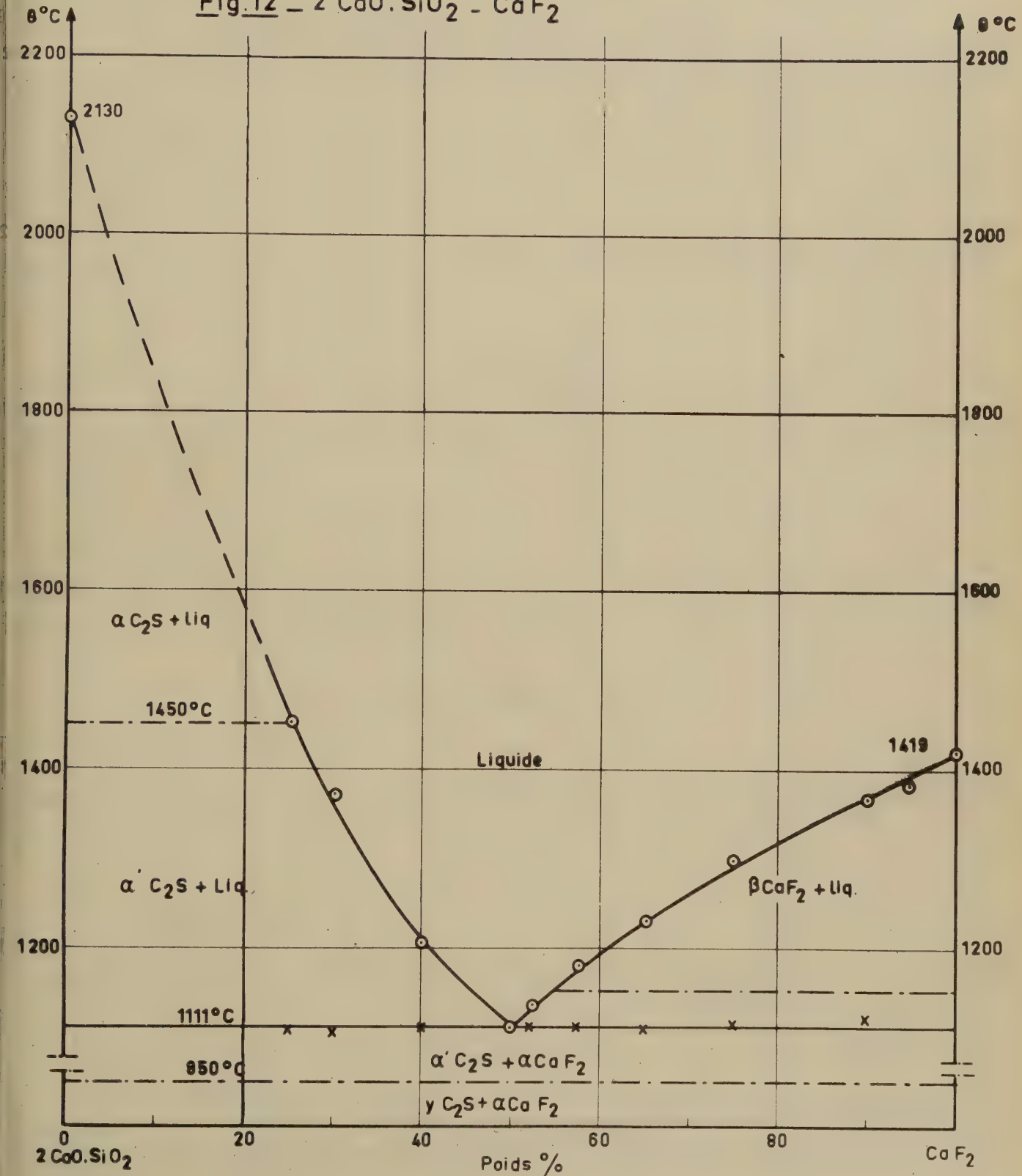


Fig.13 – Système $3\,CaO.\,SiO_2 - CaF_2$

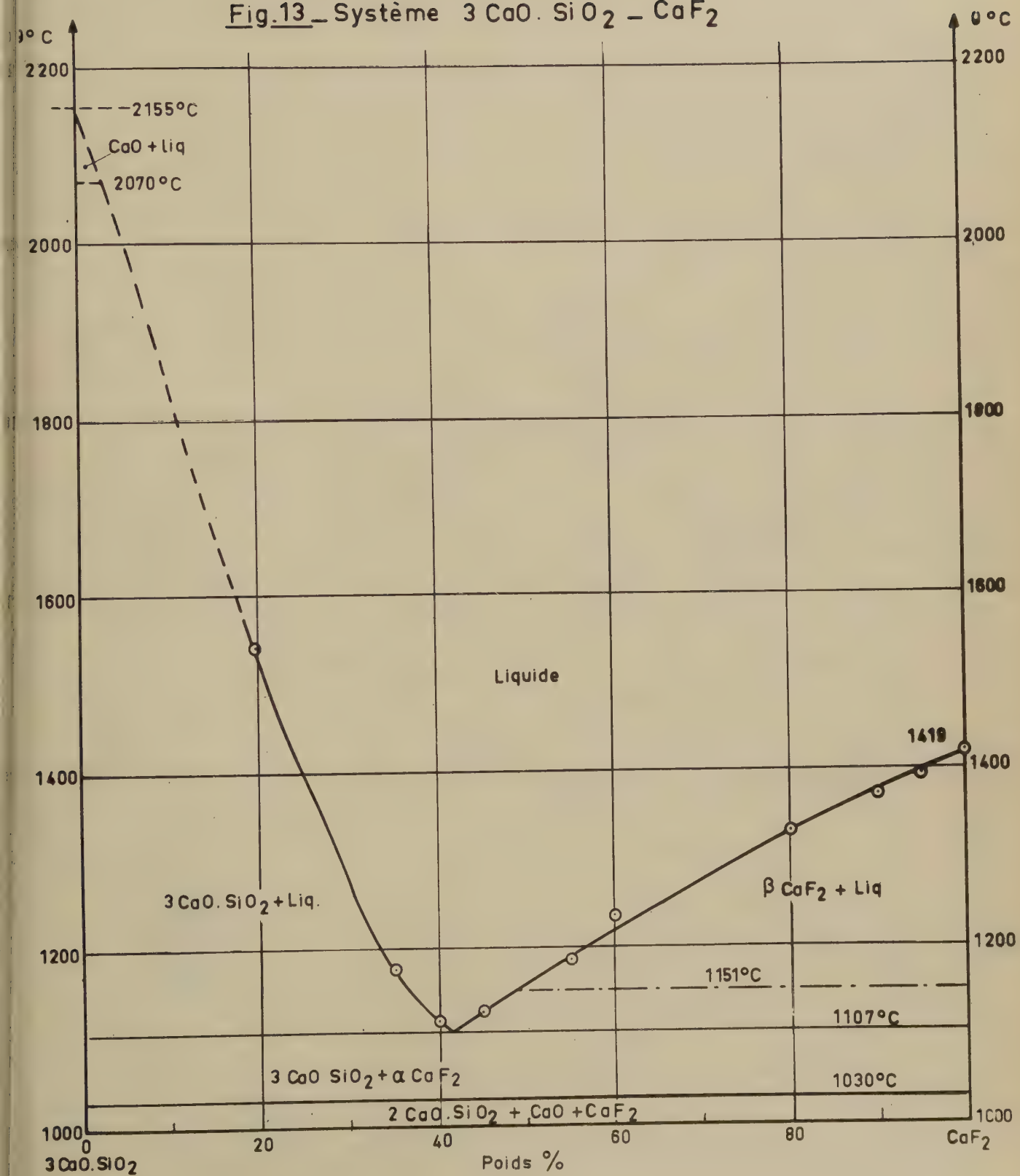
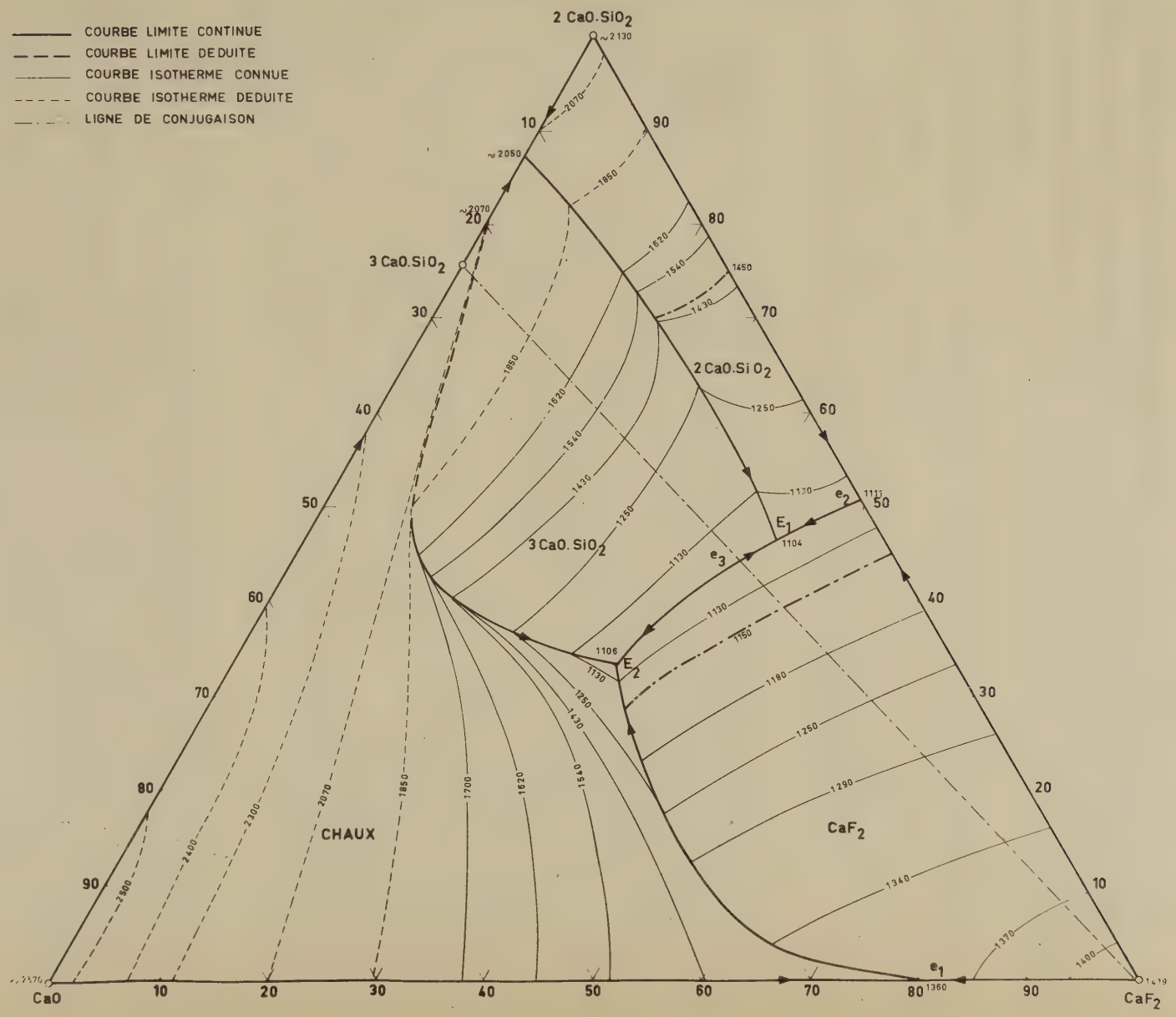


Fig.14 _ Le système $CaO.CaF_2 - 2CaO.SiO_2$



eutectique. L'autre eutectique ternaire E_2 fond à 1106º C avec la composition suivante: 33,5% de 2 CaO.SiO_2 ; 31,0 % de CaO et 35,5 % de CaF_2 ; CaO, 3 CaO.SiO_2 et CaF_2 cristallisent ici à partir d'un bain fondu de la composition eutectique.

Les écarts des températures entre les deux eutectiques ternaires E_1 et E_2 et leur différence avec l'eutectique e_2 du binaire CaF_2-2 CaO.SiO_2 sont très faibles. Excepté la pente de la surface de CaO primaire les surfaces voisines de ces eutectiques sont en pente douce.

Le grand domaine de cristallisation primaire de CaF_2 montre l'effet très puissant de ce corps en tant que fondant.

Le binaire CaO-2 CaO.SiO_2 est tracé à partir du système binaire CaO-SiO_2 établi par RANKIN et WRIGHT (17) et modifié par WELCH et GUTT (19).

Les compositions qui sont situées dans les champs de cristallisation primaire de CaF_2, 2 CaO.SiO_2 et de 3 CaO.SiO_2 et à droite de la ligne de conjugaison CaF_2-3 CaO.SiO_2 déposent pendant refroidissement d'un bain fondu de la composition donnée les cristaux de CaF_2, 2 CaO.SiO_2 et 3 CaO.SiO_2 respectivement jusqu'au moment où les chemins des cristallisations rencontrent la courbe limite de deux phases. Ici, une deuxième phase apparaît, la nature de cette phase dépend de la position de la composition initiale dans le diagramme par rapport aux compositions des phases primaires. Comme on continue le refroidissement ces deux phases cristallisent ensemble à partir d'un liquide, dont la composition à chaque instant se situe sur la courbe limite et se déplace vers l'eutectique et ceci, jusqu'au moment où on arrive en E_1. Ici les trois phases, à savoir, CaF_2, 2 CaO.SiO_2 et 3 CaO.SiO_2 se déposent ensemble à partir d'un liquide qui a la composition eutectique et ceci à température constante.

Pareillement, les compositions situées à gauche de la ligne de conjugaison CaF_2-3 CaO.SiO_2 cristallisent à partir d'un bain fondu, CaO, CaF_2 ou 3 CaO.SiO_2 selon la position de la composition initiale et se terminent à l'eutectique E_2 si le refroidissement continue. Ici CaO, 3 CaO.SiO_2 et CaF_2 cristallisent à partir d'un liquide de composition eutectique E_2 et à une température constante.

Les composition situées sur la ligne de conjugaison de CaO-CaF_2 ; CaF_2-2 CaO.SiO_2 et CaF_2 - 3 CaO.SiO_2 se terminent à e_1, e_2, e_3 respectivement. Les deux

espèces de cristaux qui cristallisent aux eutectiques e_1, e_2, e_3 à partir d'un liquide de composition eutectique sont respectivement :

- CaO, CaF_2
- CaF_2, 2 $CaO.SiO_2$
- CaF_2, 3 $CaO.SiO_2$

Le diagramme présenté par EITEL diffère nettement de la présente étude. Les cause d'erreur ont été déjà énumérées. Dans son diagramme EITEL (voir figure 1) donne un eutectique E et un point invariant non-eutectique "G" :

- température d'eutectique 1230º C
- température au point "G" 1250º C

Les phases CaO, CaF_2 et 2 $CaO.SiO_2$ cristallisent ensemble à partir d'un liquide de composition eutectique, E, à une température constante. Bien qu'il ne doive pas exister de 3 $CaO.SiO_2$ au point E d'après le diagramme d'EITEL, cet auteur en décelait toujours dans ses essais. Il s'efforçait d'expliquer cela par un défaut d'équilibre au point invariant G, qui correspondrait à la décomposition de 3 $CaO.SiO_2$ en 2 Cao. SiO_2 et CaO. Ceci expliquerait par conséquent la présence de 3 $CaO.SiO_2$ à E.

Le domaine de cristallisation primaire de 3 $CaO.SiO_2$ qui apparaît sur son diagramme en forme de faucille est tracé en suivant les résultats de RANKIN et WRIGHT (17) qui donnent une limite supérieure d'existence de 3 $CaO.SiO_2$ à 1900º C et le travail de CARLSON (2) qui donne une limite inférieure d'existence de 3 $CaO.SiO_2$ à 1300º C.

5.5. - <u>La décomposition de 3 $CaO.SiO_2$ à haute et à basse température et le domaine de cristallisation primaire du silicate tricalcique</u>

Lors de l'étude du diagramme de phase du système ternaire CaO-SiO_2-Al_2O_3 RANKIN et WRIGHT (17) avaient conclu à l'instabilité du composé défini 3 $CaO.SiO_2$ à une température supérieure à 1900º C. A cette température il se décompose en 2 CaO. SiO_2 et CaO. Cette déduction a été faite par une méthode indirecte, grâce aux résultats obtenus sur un certain nombre de compositions. Il n'y avait aucune preuve directe en faveur de cette décomposition. Cette température étant plus basse que la

température de l'eutectique entre CaO et 2 $CaO.SiO_2$ le composé 3 $CaO.SiO_2$ n'existe pas en équilibre avec le bain fondu dans le diagramme binaire $CaO-SiO_2$ (figure 15).

ZWADSKI et GOTTLIEB (23) après avoir fondu et trempé un échantillon très pur de 3 $CaO.SiO_2$ ont observé qu'il ne se décompose pas en CaO et 2 $CaO.SiO_2$. Ils montrent également qu'un mélange de 2 $CaO.SiO_2$ et CaO à la composition stoechiométrique de 3 $CaO.SiO_2$ se recombine après fusion en donnant 3 $CaO.SiO_2$. Ils concluent alors que le composé 3 $CaO.SiO_2$ est à fusion congruente.

En contradiction avec RANKIN (17), WELCH et GUTTI (19) par une étude récente à l'aide d'un microscope à haute température ont observé que dans le système binaire $CaO-SiO_2$ le composé 3 $CaO.SiO_2$ cristallise comme une phase primaire à une température inférieure à 2070º C. A une température plus élevée le composé qui est en équilibre avec le bain est toujours CaO. Le diagramme présenté par eux est porté sur la figure 16. Ainsi, selon ce travail, 3 $CaO.SiO_2$ est un composé à fusion incongruente mais il cristallise comme phase primaire sur le diagramme $CaO-SiO_2$ à partir de 2070º C. N'ayant pas été capable d'obtenir des cristaux primaires de 3 $CaO.SiO_2$ à une température supérieure à 2070º C et dans le domaine où 3 $CaO.SiO_2$ cristalliserait comme une phase primaire s'il était un composé à fusion congruente, ils n'ont donc pas pu expliquer les observations de ZWADSKI et GOTTLIEB. Ils ont tout de même émis l'opinion qu'un essai par la méthode de trempe serait le seul moyen de parvenir à une conclusion définitive.

Au début de la présente étude il semblait pourtant très probable que 3 $CaO.SiO_2$ se comporterait comme un composé à fusion congruente. Le grand domaine de 3 $CaO.SiO_2$ primaire dans le diagramme ternaire était aussi en faveur de cette supposition.

Pour vérifier cela, l'étude suivante est faite.

5.51 - Préparation du silicate tricalcique

Le silicate tricalcique est préparé par une réaction à l'état solide suivant la méthode de HANSEN (24). Cette méthode est basée sur le fait que la

réactivité de CaO dans 3 $CaO.SiO_2$ diminue à haute température.

Pour préparer le 3 $CaO.SiO_2$ on procède de la façon suivante :

- les matières premières SiO_2 et $CaCO_3$ sont les mêmes que celles utilisées pour l'étude du diagramme de phase, (broyés fin : -40 microns),

- on pèse les matières premières pour un total de 8 g de silicate tricalcique et on divise le $CaCO_3$ en quatre parties.

- ensuite on mélange la première partie très intimement avec la silice à l'aide de l'alcool ethylique absolu,

- puis on place le mélange dans un creuset de platine et on chauffe dans un four à enroulement de platine 20 % rhodium pendant deux heures à 1530° C,

- après la première cuisson on mélange la deuxième partie avec le mélange déjà cuit avec de l'alcool ethylique puis on recuit l'ensemble à la même température pendant deux heures,

- on effectue quatre cuissons en ajoutant chaque fois une partie de $CaCO_3$, pour arriver à la quatrième cuisson, à la composition stoechiométrique de 3 $CaO.SiO_2$,

- on suit l'évolution de la réaction à l'aide d'un microscope par examen du produit après chaque cuisson. L'examen montre une fusion des grains, le grossissement des cristaux et l'apparition du silicate de calcium au fur et à mesure de la cuisson. On a pu constater qu'après la troisième cuisson le composé formé est surtout un silicate bicalcique. Après la quatrième cuisson on a noté le changement de toute la masse de 2 $CaO.SiO_2$ en 3 $CaO.SiO_2$ possédant une biréfringence très faible.

Pour mieux identifier 3 $CaO.SiO_2$ ainsi préparé on examine le produit par rayons-X en utilisant la méthode de DEBYE-SCHERRER. Toutes les raies correspondent au silicate tricalcique. Un examen sous microscope par le test de WHITE ne montre que de faibles traces de CaO ($< 0,2$ %).

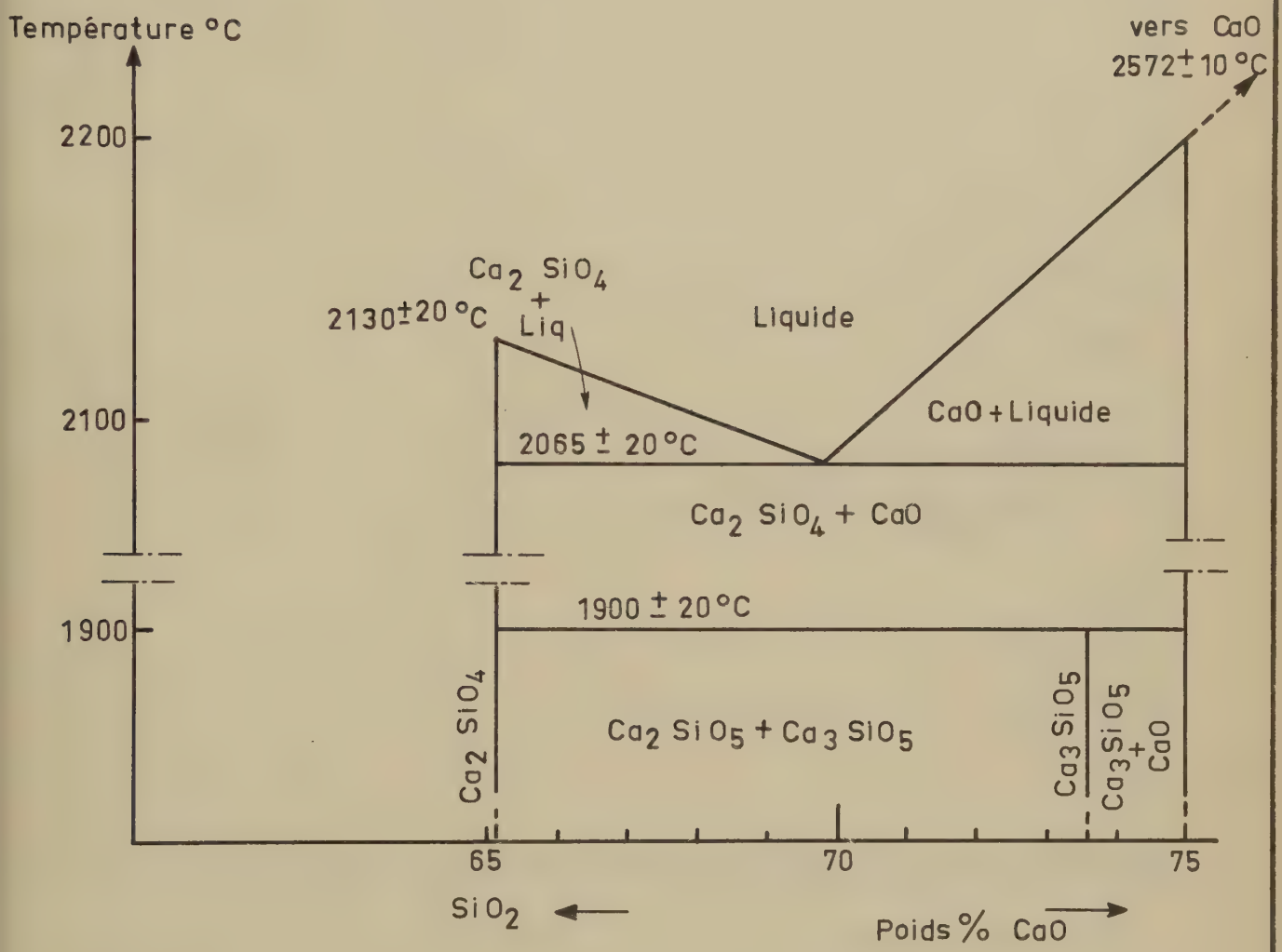


Fig.15_ Une partie du système $CaO-SiO_2$
(d'après Shephard Rankin & Wright)

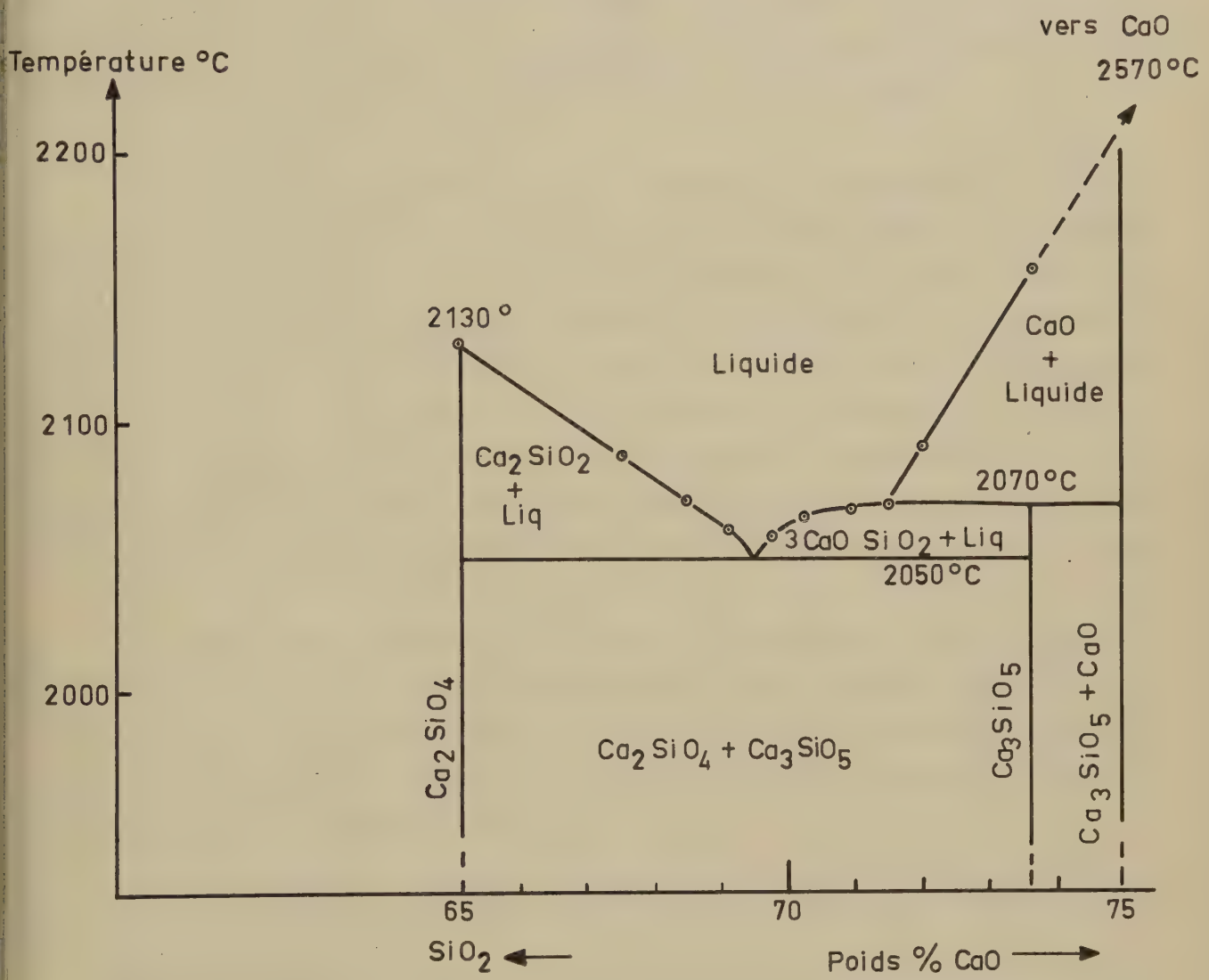


Fig.16 — Stabilité de 3 CaO. SiO_2 dans le système CaO - SiO_2
(d'après Welch & Gutt)

5.52 - Vérification de la décomposition de 3 $CaO.SiO_2$ à haute température

Pour vérifier si le silicate tricalcique est un composé à fusion congruente il faut travailler à une température plus élevée que 2130º C (point de fusion de 2 $CaO.SiO_2$). Le travail à cette haute température pose plusieurs problèmes concernant le récipient pour l'échantillon, l'obtention de la température etc...

Quelques milligrammes de silicate tricalcique en poudre, mouillé avec de l'alcool ethylique absolu sont pris sur une boucle d'iridium formée à une extrémité d'un fil d'iridium (0,5 mm de diamètre), l'autre extrémité étant soudée à un tube de verre. Après séchage on le met directement dans une flamme gaz de ville-oxygène. L'échantillon adhère bien au fil et on observe très bien la fusion de l'échantillon à travers une loupe. Après l'avoir maintenu pendant 4 à 5 minutes à l'état fondu on approche le fil d'iridium dans la zone plus chaude de la flamme. Le fil fond (le point de fusion de l'iridium étant 2450º C assez près de la température de l'essai) et tombe dans un récipient contenant du mercure placé juste au-dessous de la flamme.

Après trempe l'échantillon est d'une couleur grise (le produit original étant blanc). Ce laitier est examiné par rayons-X. L'essai montre clairement la présence d'une grande quantité de bêta-2 $CaO.SiO_2$. Cependant, 3 $CaO.SiO_2$ s'y trouve aussi, ce qui montre que la décomposition n'a pas été complète ou bien qu'une recombinaison a eu lieu pendant la chute.

Par cet essai on s'assure que 3 $CaO.SiO_2$ est à fusion incongruente.

Pour déterminer l'endroit sur le binaire CaO-2 $CaO.SiO_2$ d'où est issue la courbe limite des deux champs de cristallisation primaire de CaO et 3 $CaO.SiO_2$, dans le système ternaire CaO-CaF_2-2 $CaO.SiO_2$ on s'aide de l'étude de WELCH et GUTT. Cette vallée est déterminée expérimentalement jusqu'à 1750º C, le reste est extrapolé.

5.53 - Décomposition du silicate tricalcique à basse température

La décomposition de 3 $CaO.SiO_2$ à basse température est bien connue par le travail de E.T. CARLSON (2). Selon lui, 3 $CaO.SiO_2$ se dissocierait en 2 $CaO.SiO_2$ et

CaO dans l'intervalle de température 1000ºC-1300ºC. La vitesse de décomposition atteint un maximum à 1175º C et est alors 15 fois plus grande qu'à 1000º C. Entre 1400º C et 1900º C la réaction est inversée.

$$3\ CaO.SiO_2 \xrightarrow[(1000\text{-}1300ºC)]{} 2\ CaO.SiO_2 + CaO \xrightarrow[(\ >\ 1400ºC)]{} 3\ CaO.SiO_2$$

A une température inférieure à 1000ºC 3 $CaO.SiO_2$ reste à l'état métastable.

Ces observations sont confirmées par ZWADSKII et GOTTLIEB (23) et LEA et PARKER (25). Pour avoir une idée de la lenteur de la réaction $3\ CaO.SiO_2 \xrightarrow[(1175ºC)]{} 2\ CaO.SiO_2 + CaO$ on peut citer les résultats obtenus par ces trois expérimentateurs.

Expérimentateurs	Température ºC	Heures de chauffage	Pourcentage de 3 $CaO.SiO_2$ décomposé
E.T. CARLSON	1175	23	56,6
ZWADSKII et GOTTLIEB	1175	552	92,2
LEA et PARKER	1175	640	85,5

Cependant l'étude du diagramme ternaire $CaO\text{-}CaF_2$ - 2 $CaO.SiO_2$ montre que 3 $CaO.SiO_2$ existe en équilibre avec le bain fondu à une température aussi basse que celle de l'eutectique E_1 (1104), température par conséquent inférieure à la limite d'existence de 3 $CaO.SiO_2$ (1300ºC).

Cet équilibre est possible dans deux cas :

a) 3 $CaO.SiO_2$ est un composé stable à une température inférieure à 1300ºC, cas qui contredit les données antérieures,

b) 3 $CaO.SiO_2$ étant métastable à une température inférieure à 1300º C est le premier à précipiter du liquide à une température inférieure à 1300º C. Ceci est naturel si on se souvient de la loi d'OSTWALD, à savoir que si la substance formée pendant la précipitation peut exister avec plusieurs niveaux d'énergie, c'est la forme avec un niveau d'énergie le plus élevé qui se forme d'abord. Après précipitation 3 $CaO.SiO_2$ peut rester en contact avec le bain pendant un temps dépendant de la vitesse de décomposition 3 $CaO.SiO_2 \longrightarrow$ 2 $CaO.SiO_2$ + CaO, à une température inférieure à la température réelle de décomposition (1300º C).

Pour mieux éclairer le phénomène on a procédé aux essais suivants.

5.531 - On effectue une A.T.D. avec 3 $CaO.SiO_2$ seul avec une vitesse de chauffage de 15ºC/mn. La courbe T- Δ T ne montre aucun crochet thermique, pour un essai fait de 500ºC jusqu'à 1400º C. Cela est naturel compte tenu des résultats obtenus par CARLSON, la vitesse de décomposition étant en général très lente.

5.532 - Dans un autre essai on mélange intimement CaF_2 avec 3 $CaO.SiO_2$ (teneur en CaF_2 variant de 2 à 20 %) en milieu d'alcool ethylique absolu. Ensuite on introduit le mélange sec dans une capsule de platine et on la ferme hermétiquement comme dans l'essai normal. Une analyse thermique différentielle avec ce mélange, avec une vitesse de chauffage de 15ºC/mn montre deux crochets thermiques. Le premier, un crochet exothermique bien reproductible à 880º C, ensuite le deuxième, un crochet endothermique à 1030º C. Ce dernier crochet n'est pas celui du solidus et ne correspond pas par conséquent à la formation de liquide. Ceci est confirmé par une trempe du mélange à partir de 1050º C. Ce mélange ne montre aucune évidence de la présence d'un liquide pendant son examen après trempe. On peut donc dire que les réactions qui se passent aux deux températures mentionnées sont des réactions à l'état solide. Comme aucun changement polymorphique de 3 $CaO.SiO_2$ à ces températures n'est connu on pense que ces crochets peuvent être dus respectivement à la décomposition de 3 $CaO.SiO_2$ à 880º C et ensuite à la recombinaison de 2 $CaO.SiO_2$ et CaO en donnant 3 $CaO.SiO_2$ à 1030º C suivant la réaction :

$$3\ CaO.SiO_2 \xrightarrow[(880º\ C)]{} 2\ CaO.SiO_2 + CaO \xrightarrow[(1030º\ C)]{} 3\ CaO.SiO_2$$

Pour vérifier directement ce mécanisme on procède de la façon suivante :

- on porte un mélange de 5 % de CaF_2 et 95 % de 3 $CaO.SiO_2$ jusqu'à 890º C et on le maintient à cette température pendant une heure et demie. On trempe ensuite le mélange (Y),

- on porte un autre mélange de même composition jusqu'à 1050º C après l'avoir maintenu à 890º C pendant 30 minutes. On maintient le mélange à cette température (1050º C) une heure et demie puis on le trempe (X).

L'échantillon de 3 $CaO.SiO_2$ qui a subi un essai par A.T.D. ne montre pratiquement pas de décomposition. Les échantillons "X" et "Y" montrent la présence d'une grande quantité de CaO et la réponse au test de WHITE est immédiate et positive. Par l'examen microscopique on constate que la quantité de CaO présente dans l'échantillon "Y" est plus grande que dans l'échantillon "X".

Pour obtenir une idée sur les quantités de CaO libre dans les deux mélanges "X" et "Y" on dose la chaux libre par extraction de CaO sous forme de saccharate de calcium. Un dosage du calcium est fait ensuite par l'un des procédés classiques.

D'accord avec la supposition de base on trouve le pourcentage de CaO libre en "X" de 13,64 % et de 16 % en échantillon "Y". La différence peu importante entre "X" et "Y" pour les teneurs en CaO libre montre que pendant la trempe il peut se produire une décomposition.

La réaction à 1030º C est réversible. Ceci est manifesté par un crochet exothermique pendant l'essai à température décroissante avec un mélange de CaF_2 et 3 $CaO.SiO_2$; par contre aucun crochet endothermique n'a été enregistré à 880ºC. On peut donc conclure que le 3 $CaO.SiO_2$ en présence de CaF_2 est instable entre 880º C et 1030º C. A une température inférieure à 880º C le 3 $CaO.SiO_2$ doit exister

sous forme métastable.

$$3\ CaO.SiO_2 \xrightarrow[CaF_2]{880ºC} 2\ CaO.SiO_2 + CaO \underset{CaF_2}{\overset{1030ºC}{\rightleftharpoons}} 3\ CaO.SiO_2$$

Le taux d'abaissement de la limite inférieure de la décomposition de $3\ CaO.SiO_2$ est indépendant de la teneur en CaF_2 entre 2 % et au-delà. Il se peut que CaF_2 à faible teneur ($< 2\ \%$) forme des cristaux mixtes et provoque cet abaissement.

Il est donc naturel que $3\ CaO.SiO_2$ existe en équilibre avec le bain fondu à une température inférieure à 1300º C. Cela explique aussi l'effet thermique à 1030º C enregistré pendant plusieurs essais. Pendant les essais on enregistre la courbe T - ΔT à partir de 950º C seulement, l'effet thermique à 880º C n'apparaît donc pas sur cette courbe.

5.6 - Diagramme ternaire ($CaO-CaF_2-SiO_2$)

En utilisant le présent travail et les travaux de ERSHOVA et OLSHANSKII et de BAAK et OLANDER on peut tracer un diagramme ternaire $CaO-CaF_2-SiO_2$ (voir figure 17). Les liquidus donnés pour les compositions sur le binaire CaF_2-$CaO.SiO_2$ par KARANDEEF (26), ensuite corrigés par BAAK et OLANDER semblent être trop élevés. Des données plus précises sur ce binaire permettront de tracer les isothermes avec encore beaucoup plus de sûreté.

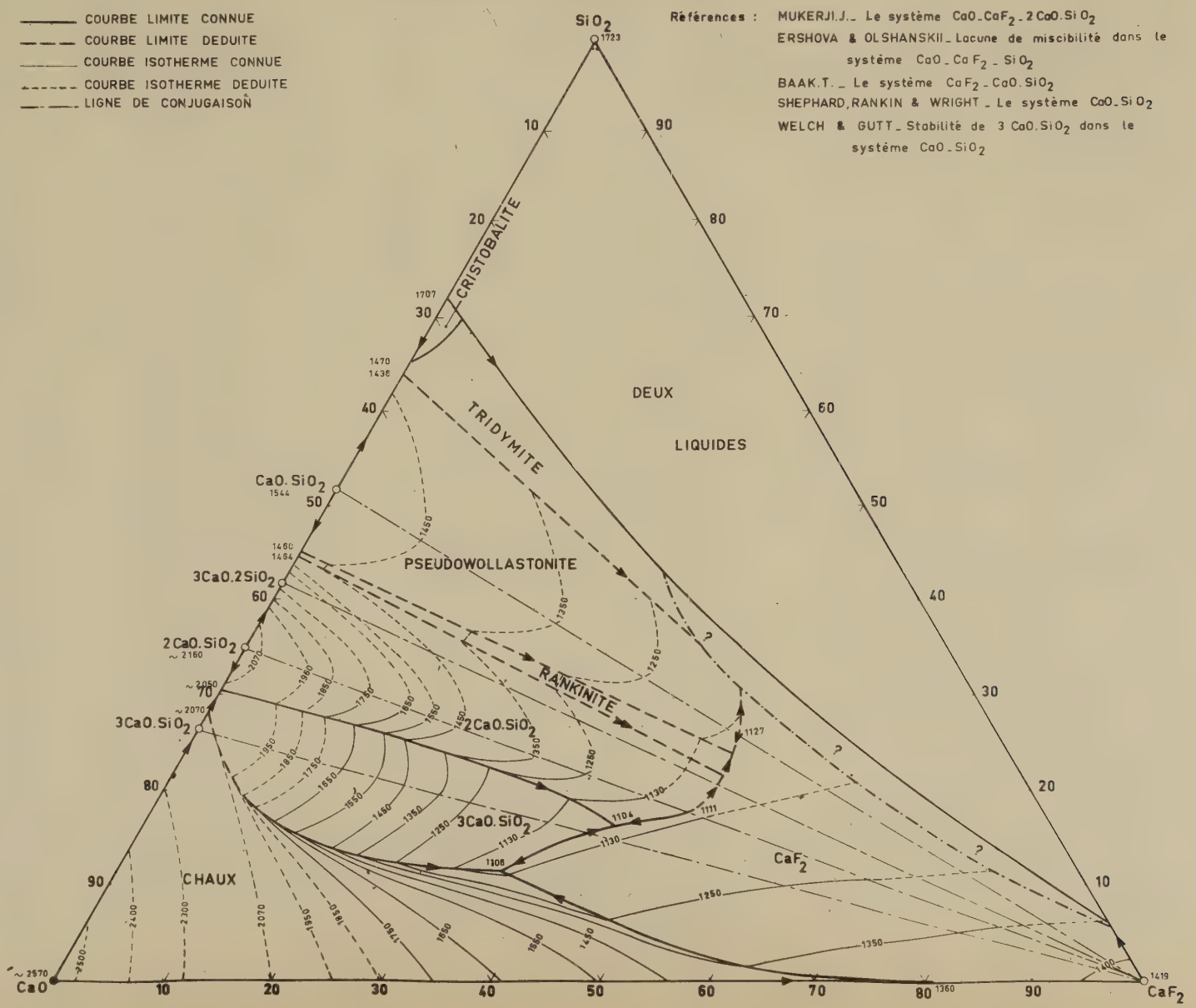
BAAK (5) suppose que le composé incongruent "cuspidine" ($3\ CaO.2\ SiO_2.CaF_2$) n'apparaît nulle part dans le diagramme ternaire $CaO-CaF_2-SiO_2$.

Les domaines de cristallisation primaire de SiO_2, $3\ CaO.2\ SiO_2$ et de $CaO.SiO_2$ et une partie de CaF_2 et de $2\ CaO.SiO_2$ (qui s'étale au-delà des compositions étudiées dans le présent travail) ne sont tracés que très approximativement.

On trace le domaine à deux phases liquides (voir figure 17) selon le travail de ERSHOVA et OLSHANSKII (8b). GREIGE (9) montre que dans les systèmes

ternaires contenant SiO_2 le domaine de non miscibilité à l'état liquide est le plus souvent confiné au voisinage du sommet SiO_2. Dans le présent diagramme on voit que ce domaine à deux phases liquides est fortement élargi par la présence de CaF_2. Le domaine de non miscibilité s'étale au fur et à mesure qu'on remplace l'ion oxygène par l'ion fluor. ERSHOVA et OLSHANSKII montrent par une étude systématique que pour les systèmes $M^{II}F_2 - M^{II}O - SiO_2$; $M^{II}F_2 - Al_2O_3 - SiO_2$; et $M^{II}F_2 - M_2^{I}F_2 - SiO_2$ le domaine de non miscibilité devient plus petit avec la croissance du rapport diamètre/charge électrique du cation (si l'on remplace CaF_2 par BaF_2 par exemple).

Fig. 17 – Le système $CaO-CaF_2-SiO_2$



6. EXAMEN DES PHASES CRISTALLINES

On utilise un microscope pétrographique de LEITZ pour l'examen des phases cristallines (voir aussi 4). Dans la plupart des cas on examine les mélanges sous forme de poudre selon les procédés classiques. Parfois une lame mince faite sur la section verticale est utile, par exemple, pour l'étude des deux phases liquides dans le binaire $CaO-CaF_2$. Une lame mince d'une coupe longitudinale du laitier montre souvent que les cristaux primaires formés pendant le refroidissement se déposent au fond ou adhèrent aux parois de la capsule. Le liquide eutectique reste dans la plupart des cas au-dessus des cristaux primaires et après refroidissement complet donne des cristaux fins typiques d'eutectique.

Une fabrication de lame mince est possible seulement dans le cas d'un mélange qui donne une masse cohérente après refroidissement. C'est-à-dire ceux qui se trouvent dans les champs de cristallisation primaire de CaO, CaF_2, et quelques compositions dans le domaine de 3 $CaO.SiO_2$. Les compositions qui se trouvent dans le champ de cristallisation primaire de 2 $CaO.SiO_2$ et celles à droite du domaine de cristallisation primaire (voir figure 14) de 3 $CaO.SiO_2$ tombent toujours en poudre et la fabrication de lame mince est impossible (rappelons que c'est la transformation de α ou β 2 $CaO.SiO_2$ en γ 2 $CaO.SiO_2$ avec une augmentation du volume de 12 % qui provoque ce phénomène).

Les compositions qui se trouvent près de la courbe limite des deux phases montrent après refroidissement lent deux espèces de cristaux dans leur forme primaire (photo XIV). Dans ce cas il est très difficile de dire par un simple examen microscopique de lame mince quel est le cristal primaire et à quel domaine de cristallisation primaire il appartient. Pour éviter cette difficulté on utilise deux procédés :

a) si la courbe limite est approximativement connue on peut déduire de la composition étudiée lequel des deux est le cristal primaire,

b) dans le cas où la position de la courbe limite est douteuse, le seul moyen de savoir le champ de cristallisation primaire pour une composition donnée est la méthode de trempe.

Comme on connaît déjà le liquidus, une seule trempe suffit pour déterminer la phase primaire. Dans tous ces cas, une trempe à une température d'environ 4º C plus basse que le liquidus est faite pour avoir davantage de cristaux primaires. Cette trempe vérifie en outre la fidélité de la méthode d'A.T.D.

6.1 - Description des phases

6.11 - Oxyde de calcium (CaO)

Les cristaux de CaO sont transparents, isotropes et de forme arrondie. La cristallisation primaire de l'oxyde de calcium à partir d'un bain fondu d'un mélange ternaire donne une forme qui apparaît sur la photo III. Ils sont d'un relief accusé et restent parfaitement noirs sous nicols croisés. Le cristal de CaO traité à haute température est d'une couleur grise.

Densité	3,32
I.R.	1,838
Forme	cubique
Point de fusion	2570ºC.

6.12 - Fluorure de calcium (CaF_2)

Le cristal de fluorure de calcium est transparent, isotrope et normalement d'une forme carrée. La cristallisation primaire à partir d'un bain fondu donne des dendrites, comme le montrent les photos XII et XIII.

Densité	3,18
I.R.	1,434
Forme	cubique
Point de fusion	1419 $\pm$ 1ºC

6.13 - Silicate tricalcique ($3\ CaO.SiO_2$) : (CaO - 73,6 %, SiO_2 - 26,4 %)

Le cristal de $3\ CaO.SiO_2$ obtenu par cristallisation dans ce système est très peu connu dans la littérature et fut signalé pour la première fois par EITEL. Les cristaux de silicate tricalcique sont généralement de petite dimension. INSLEY (26) les décrit comme des cristaux bien développés avec six arêtes.

Un exemple de cristal de $3\ CaO.SiO_2$ trouvé pendant cette étude se trouve sur la photo IX. La biréfringence est très faible. Il est dans tous les cas uniaxe négatif (RIGBY (27) le décrit comme uniaxe ou biaxe). Il est souvent décrit comme mâclé. Mais l'étude de ce système semble montrer plutôt une croissance parallèle qu'un mâclage. Il montre des cassures irrégulières, un relief accusé et un angle axial très petit.

Densité	3,12 - 3,25
I.R.	γ 1,722
	α 1,716
Forme cristalline	rhomboédrique
Point de fusion	incongruent, se décompose à une température supérieure à 2070° C. Instable à une température inférieure à 1300° C. A température ambiante $3\ CaO.SiO_2$ existe à l'état métastable.

VOLKONSKII (28) montre au moyen de rayons-X à haute température que le silicate tricalcique subit un changement polymorphique à 1375° C en donnant $3\ CaO.SiO_2$ avec une distance interplanaire 2,94, 2,78, 2,00 et 1,47 Å.

6.14 - Silicate bicalcique ($2\ CaO.SiO_2$) : (CaO - 65,1 %, SiO_2 - 34,9 %)

Les cristaux de $2\ CaO.SiO_2$ trouvés pendant cette étude sont dans la plupart des cas en état α'. Le cristal est transparent d'une forme hexagonale

et a une biréfringence plus élevée que 3 $CaO.SiO_2$. Il polarise en premier ordre et deuxième ordre jusqu'au deuxième ordre vert. Le cristal est biaxe positif. L'angle axial est d'environ 30º (de 20 à 30º). Quelques cristaux sont montrés dans les photos V, VI, XI. Ils sont mâclés.

La différence de biréfringence entre 2 $CaO.SiO_2$ et 3 $CaO.SiO_2$ est un moyen facile de les différencier.

Densité	3,3 - 3,4
I.R.	α 1,712
	β 1,716
	γ 1,732
Forme	orthorhomboédrique
Point de fusion	2130º C

Un récent travail de BREDIG (29) montre clairement le polymorphisme de 2 $CaO.SiO_2$. Le diagramme énergie libre/température pour le silicate bicalcique est porté sur la figure 18. On retient la nomenclature donnée par BREDIG.

La forme stable à haute température est celle dont la zone de stabilité est comprise entre 2130ºC (point de fusion) et 1450ºC (α). Entre 1450ºC et 850ºC c'est la forme α' qui est stable et qui donne la forme orthorhomboédrique γ à 850ºC avec une augmentation de volume d'environ 12 %. Ceci est provoqué par le changement de coordinance du calcium qui passe de 9 à 10 pour la phase α' à 6 pour la phase γ. En raison de ce grand changement nécessaire pour cette transformation, une forme métastable β (monoclinique) se forme à 675ºC. Le changement de volume est d'environ 1 % et la coordinance du calcium est seulement 8 en phase β.

Dans la présente étude lors d'un refroidissement lent les mélanges contenant 2 $CaO.SiO_2$ tombent en poudre à cause du changement $\alpha' \longrightarrow \gamma$ .Dans quelques cas on trempe les mélanges à partir d'une température d'environ 150º C plus élevée

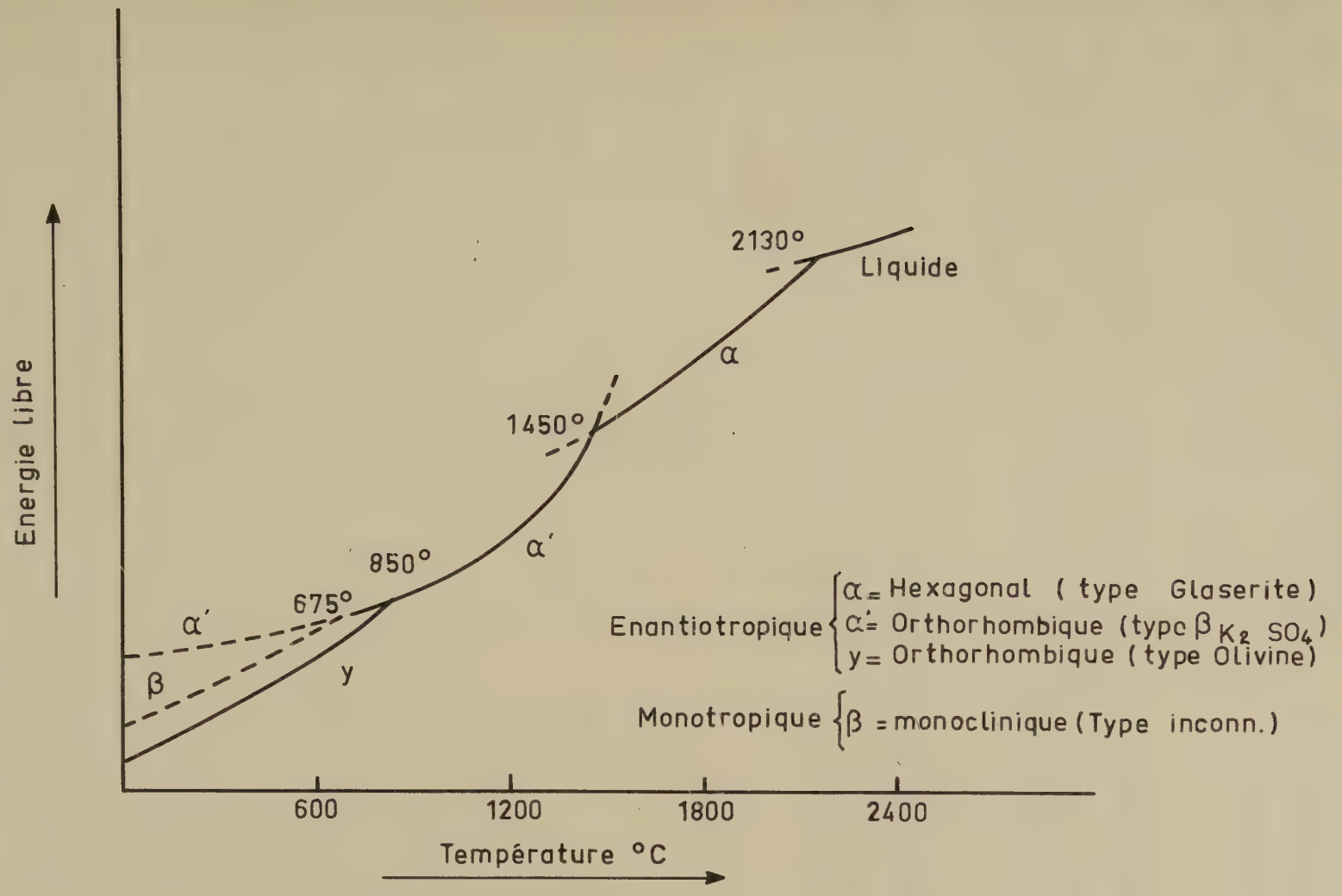


Fig.18 – Polymorphisme de 2 CaO . SiO_2 (d'après Bredig)

que la température de transformation. On empêche ainsi la transformation $\alpha' \longrightarrow \gamma$, et par conséquent on obtient un laitier très cohérent qui ne tombe pas en poudre. Il faut noter que pendant un essai par A.T.D. la température ne doit jamais descendre au-dessous de 850º C sinon la capsule se fend.

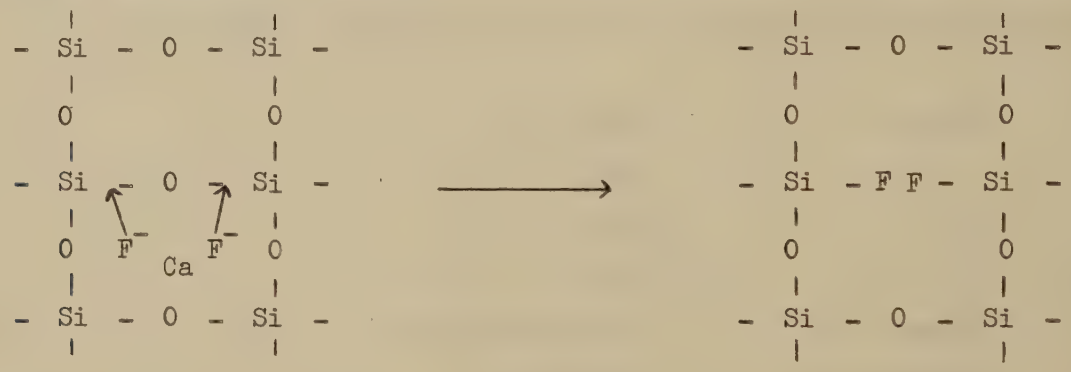
La forme γ du silicate bicalcique qui se forme au-dessous de 850º C est obtenue dans tous les cas où on procède à un refroidissement lent avec les mélanges qui se situent dans le domaine de cristallisation primaire 2 $CaO.SiO_2$. Ces mélanges tombent facilement en poudre.

Les cristaux de silicate bicalcique γ trouvés dans ces mélanges sont faiblement biréfrigents, l'indice de réfraction est plus faible que pour la forme α'. Ils ne montrent pas de mâclage et sont biaxe positifs (voir photo X).

Densité	2,97
I.R.	α 1,642
	β 1,645
	γ 1,654
Forme	orthorhomboédrique
Angle axial	2 V = 60º

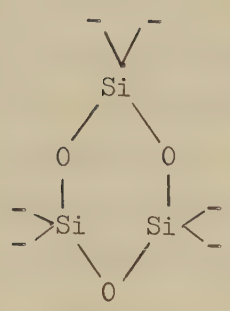
7. STRUCTURE DU SILICATE DE CALCIUM A L'ETAT LIQUIDE DISSOUS DANS CaF_2

A l'occasion d'une étude sur la viscosité des silicates fondus avec addition de spathfluor KOZAKEVITCH (31) et J O'M BOCKRIS (32) suggèrent qu'une importante baisse de la viscosité mesurée est due à la présence de l'ion fluor. Celui-ci attaque les liaisons Si-O-Si dans une structure en anneaux qui est normalement celle des silicates de calcium acides suivant le schéma :



KOZAKEVITCH montre également que l'addition des ions fluor dans un laitier acide diminue beaucoup la viscosité alors qu'aucune baisse sensible de viscosité n'est provoquée dans les laitiers basiques. Dans ceux-ci il y a seulement un abaissement progressif de leur point de fusion.

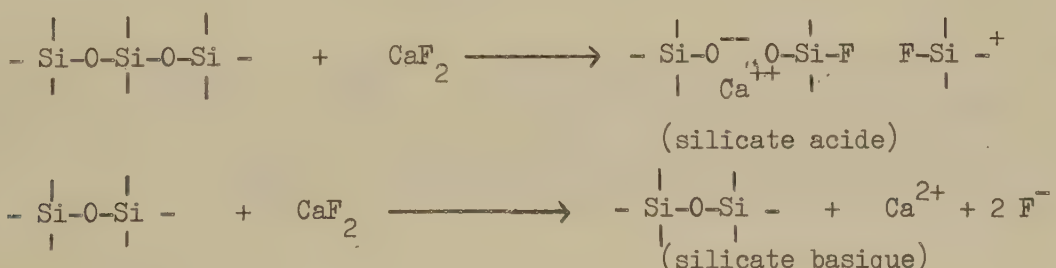
Par une étude de conductibilité électrique des mélanges dans le système $CaO.SiO_2$ - CaF_2, BAAK et OLANDER (3, 4, 5) montrent que le silicate de calcium dissous dans le fluorure de calcium se trouve dans un état polymérisé, le degré de polymérisation étant égal à 3. Ces auteurs constatent ainsi que le silicate de calcium reste dans un état polymérisé ($Ca_3Si_3O_9$) dans un solvant tel que le fluorure de calcium et qu'aucune liaison Si-O-Si n'est rompue.



La viscosité du silicate de calcium (sans fluorure de calcium) est, selon BAAK et OLANDER, due aux ions calcium qui peuvent unir les gros ions cyclohexagonaux grâce à une forte liaison électrostatique. L'abaissement de la viscosité par addition d'ion fluor est dû à un affaiblissement de cette forte liaison électrostatique en raison de la formation de couples CaF^-, selon le mécanisme :

BAAK étaye son hypothèse par le faible coefficient d'activité du métasilicate dissous dans CaF_2.

Dans un travail très récent KUMAR et ses collaborateurs (14) montrent que lorsque l'on ajoute du fluorure de calcium à un silicate acide il y a rupture des liaisons Si-O-Si. Ils identifient la présence des liaisons Si-F par spectrographie infra-rouge. Dans un silicate basique (> 57 % molaires CaO) aucune liaison Si-F n'est présente. Ils constatent alors une structure en anneaux de silicate de calcium acide avec les liaisons Si-O-Si rompues par les ions fluor, et une structure en chaîne du silicate de calcium basique où aucune rupture de la liaison Si-O-Si n'a lieu. Le schéma ci-dessous montre ces mécanismes :



Dans la présente étude l'abaissement du point de fusion de CaF_2 par addition d'une petite quantité de silicate de calcium (métasilicate, orthosilicate et silicate tricalcique) est mesuré avec la plus grande précision possible. Les teneurs de silicate de calcium dissous dans le fluorure de calcium varient de 0,05 à 0,025 en fraction molaire. Ensuite on calcule, à l'aide de la formule classique, le nombre de moles de silicate de calcium nécessaires pour amener l'abaissement observé.

$$x_2 = \frac{\Delta T_f \cdot L_f}{R \cdot T_o^2} \cdot$$

ou pour une solution relativement concentrée :

$$\text{Ln}\,(1 - x_2) = \frac{\Delta T_f \cdot L_f}{R \cdot T_o^2}$$

où x_2 = fraction molaire de soluté nécessaire pour amener un abaissement du point de fusion de ΔT_f degrés,

T_o = point de fusion du solvant pur en ºK (température de fusion de CaF_2 = 1419ºC),

L_f = chaleur de fusion latente, 7100 cal/mol donnée par NAYLOR (21),

R = constante des gaz = 1,987 cal/ºC/mol.

En faisant le rapport entre les nombres de moles effectivement introduites et les nombres de moles actives calculées à partir des valeurs d'abaissement du point de fusion de CaF_2, on trouve une valeur qui est toujours inférieure à l'unité (environ 0,5 - 0,8)(voir tableau II, page 45).

Tenant compte de la faiblesse d'ur argument ayant comme base les mesures cryoscopiques il semble pourtant probable que le silicate de calcium dissous en CaF_2 ne reste pas polymérisé comme le constatent BAAK et OLANDER.

Système	Mole silicate	Mole CaF_2	liquidus	t_o	ΔT_f	$\frac{x_{introduit}}{x_{actif}}$
CS - CaF_2	2,5	97,5	1386	1419	34	0,61
	5,0	95,0	1372,5		47,5	0,86
C_2S-CaF_2	2,5	97,5	1382		38	0,5
	4,77	93,4	1368		52	0,74
C_3S-CaF_2	1,75	98,25	1394,5		25,5	0,55
	3,80	96,20	1372,0		48,0	0,60

$CS = CaO.SiO_2$; $C_2S = 2\ CaO.SiO_2$; $C_3S = 3\ CaO.SiO_2$

On peut citer quelques autres arguments en faveur d'une dépolymérisation du silicate de calcium dissous dans CaF_2 :

a) les ions F^- ont un rayon ionique de 1,36 Å. Celui de l'oxygène est de 1,32 Å. Du point de vue de leur polarisabilité les deux espèces d'ions sont à peu près semblables. Une augmentation de la teneur des ions F^- dans le réseau d'un silicate peut être considérée comme une augmentation du rapport O/Si et correspond par conséquent à une dépolymérisation,

b) l'ion F^- ayant une forte électronégativité (4) comparée à celle de l'oxygène (3,5) aura une tendance à attaquer la liaison Si-O-Si,

c) la perte de SiF_4 dans un mélange de silicate de calcium et CaF_2 ne peut pas être expliquée sans la formation préalable d'une liaison Si-F. L'existence de la liaison Si-F détectée par KUMAR et ses collaborateurs par spectrographie infra-rouge dans les mélanges de silicate acides est une preuve directe que F^- se combine avec le Si en rompant les liaisons Si-O-Si. L'hypothèse avancée par BAAK

et OLANDER ne peut pas expliquer la perte de SiF_4 dans un mélange de silicate de calcium et de fluorure de calcium.

Des mesures de mobilité ionique ou bien des mesures de coefficient de diffusion des ions présents dans un mélange fondu de silicate de calcium et de fluorure de calcium peuvent plus probablement donner quelques indications plus concrètes sur ce sujet jusqu'à ce jour très discuté.

8. APPLICATION DU DIAGRAMME TERNAIRE $CaO-CaF_2-2\,CaO.SiO_2$ AUX ACIERIES BASIQUES

Les laitiers basiques d'aciérie sont destinés à une déphosphoration et une désulfuration du bain de métal. Le pouvoir déphosphorant et désulfurant d'un laitier dépend de sa basicité. Cette dernière varie avec la teneur de CaO en solution dans le laitier.

Le diagramme $CaO-CaF_2-2\,CaO.SiO_2$ est nécessaire pour suivre la fusion et la dissolution de CaO dans les laitiers basiques, ces laitiers ont comme constituants principaux la chaux, la silice auxquelles on ajoute du spathfluor comme fondant.

Les types de laitiers basiques, qui sont les moins compliqués du point de vue du nombre et des teneurs des constituants autres que la chaux et la silice (et par conséquent plus facilement comparables au diagramme ternaire $CaO-CaF_2-2\,CaO.SiO_2$) sont :

a) les laitiers blancs de four électrique,

b) les laitiers de cubilots basiques.

a) Dans le four électrique basique la déphosphoration et la désulfuration sont effectuées en deux étapes :

- par un premier laitier déphosphorant suivi d'un décrassage, une fois obtenue la déphosphoration voulue ;

- ensuite par un laitier désulfurant et désoxydant. Ce dernier laitier est généralement très riche en chaux et par conséquent peu fusible. On ajoute donc 20 % au maximum de CaF_2 comme fondant. Le laitier contient également un réducteur, par exemple du carbure de calcium qui agit comme désoxydant mais ne carbure pas le bain de métal de façon notable. Si on ne tolère aucune recarburation du métal (cas des aciers inoxydables par exemple) on utilise du ferro-silicium ou du silico-

calcium au lieu de carbure de Ca. On peut suivre la fusion de ce laitier en étudiant le diagramme de phase du système $CaO-CaF_2$-2 $CaO.SiO_2$-CaF_2 ou plus simplement celui du système CaO-2 $CaO.SiO_2$-CaF_2.

Quelques analyses de laitier de four électrique sont montrées au tableau III.

b) Le laitier de cubilot basique est destiné à procurer une fonte bien désulfurée et désoxydée. Pour obtenir un laitier dont l'action désulfurante et désoxydante soit énergique on ajoute beaucoup de chaux et du coke. La cendre du coke forme un laitier avec la chaux. Ce laitier étant très calcaire on ajoute du spathfluor (10-20 %) pour dissoudre toute la chaux car CaO solide en suspension ne contribue en rien à la basicité du laitier.

Quelques analyses de laitier de cubilot basique se trouvent dans le tableau IV. La silice et la chaux constituent environ 84 % du laitier. Dans le cas où l'on ajoute de la dolomie le laitier contient une forte teneur en MgO. L'analyse ne donne pas la teneur en CaF_2 du laitier qui en contient cependant.

A partir de mesures de viscosité sur ces laitiers P.P. KOZAKEVITCH (*) constate qu'ils doivent contenir une teneur importante de CaF_2.

Des analyses données sur les tableaux III et IV, on déduit que du point de vue des constituants principaux (chaux et silice) les compositions des laitiers d'aciérie électrique se trouvent au voisinage de 3 $CaO.SiO_2$ avec une tendance à être encore plus riches en chaux, les laitiers de cubilot basique sont situés au voisinage de 2 $CaO.SiO_2$.

En supposant une température d'opération de 1600º C le processus de fusion du laitier et de dissolution de CaO est interprété au mieux par une coupe isotherme à 1600º C dans le diagramme ternaire $CaO-CaF_2$-2 $CaO.SiO_2$ (figure 19).

- - - - - - - - - - - - - - - -

(*) Communication personnelle

TABLEAU III

COMPOSITIONS DES LAITIERS INDUSTRIELS DE FOUR ELECTRIQUE BASIQUE (*)

Constituants	1	2	3	4	5
SiO_2	14,40	3,35	7,35	22,40	19,00
Al_2O_3	0,90	1,05	0,90	0,50	1,80
CaO	57,55	69,00	65,20	67,80	70,00
MgO	13,28	5,76	9,00	6,90	4,00
Fe	1,25	0,90	0,90	0,40	0,40
Cr_2O_3	0,10	0,40	0,05	0,40	-
MnO	0,17	0,01	0,03	0,20	0,30
S	0,44	0,79	0,62	0,30	-
F	8,4	17,5	14,0	-	-

Les laitiers nº 4 et 5 sont des laitiers des usines françaises.

(*) Communication de M. H. LECOMPTE, IRSID.

TABLEAU IV

COMPOSITIONS DES LAITIERS INDUSTRIELS DE CUBILOT BASIQUE (*)

Constituants	1	2	3
SiO_2	28,55	23,10	29,85
CaO	55,30	50,00	54,15
MgO	1,63	1,68	1,65
Al_2O_3	9,10	9,10	8,30
SO_3	4,41	3,08	4,39
FeO	0,37	0,74	0,33
Fe_2O_3	traces	traces	traces
MnO	0,61	1,16	0,49
P_2O_5	-	0,14	0,27

(*) Analyse de laitiers de cubilot de Pont-à-Mousson.

Les compositions qui se situent dans la zone ▭ (voir figure 19) sont toutes liquides à 1600º C. Le reste du diagramme est un domaine pâteux contenant un mélange de solide et de liquide. On remarque que la zone qui est entièrement liquide à 1600º C est très grande. La zone pâteuse au voisinage du domaine liquide contient très peu de cristaux (le laitier restant assez fluide). La proportion de solide augmente au fur et à mesure que l'on avance à l'intérieur du domaine pâteux vers le sommet à 100 % CaO par exemple.

Les compositions qui se situent dans la zone ▬ contiennent à 1600º C, deux phases, des cristaux (dont l'espèce dépend de la position de cette zone) et un liquide de composition correspondant. Le rapport solide/liquide peut être calculé par la loi des rapports réciproques.

Les compositions situées dans la zone ▩ contiennent à 1600º C, trois phases, deux espèces solides et un liquide de composition correspondant à 1600º C. Le rapport solide/liquide est calculé par la loi des rapports réciproques. La composition de la phase solide (solide A/solide B) est donnée par l'intersection de la ligne qui joint les compositions des deux phases cristallines avec la ligne joignant la dite composition avec la composition du liquide à 1600º C (point A : voir composition X).

Exemple : Composition X à 1600º C donne une matière pâteuse :

$$\text{Composition } \frac{\text{liquide}}{\text{solide}} = \frac{XA}{XB}$$

Composition du solide en suspension :

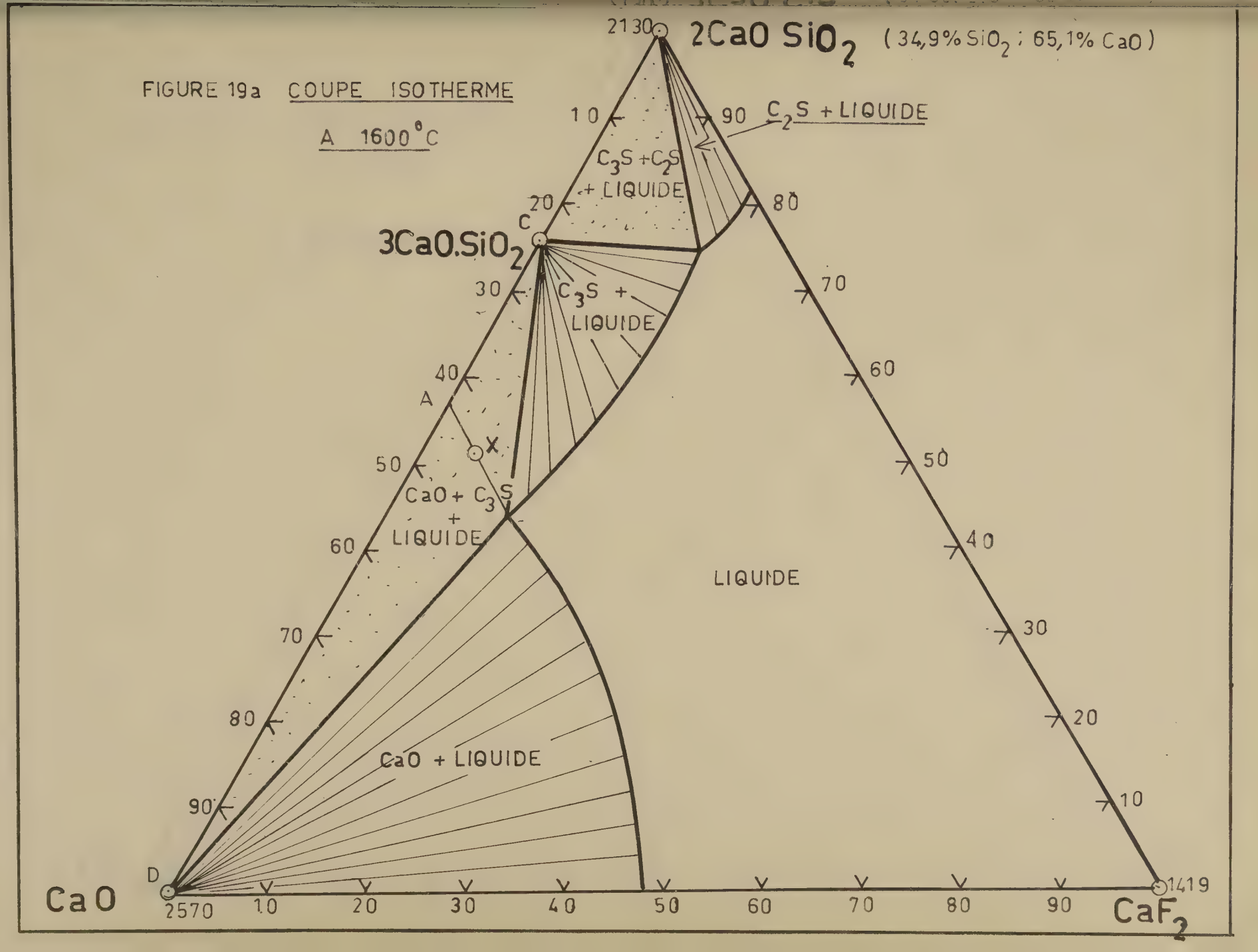
$$\frac{\text{solide } 3\ CaO.SiO_2}{\text{solide } CaO} = \frac{AD}{AC}$$

Sur les figures 19a et 19b on trouvera deux autres coupes isothermes l'une à 1500º C et l'autre à 1400º C.

En regardant les figures 14 et 19 on peut voir qu'à 1600º C, s'il y a environ 17 % de CaF_2, les laitiers (de four électrique et de cubilot basique) seront entièrement liquides et seront capables de dissoudre de la chaux s'il y en a en excès sous forme de solide en suspension dans le laitier fondu (rappelons que les autres

FIGURE 19a COUPE ISOTHERME

A 1600 °C



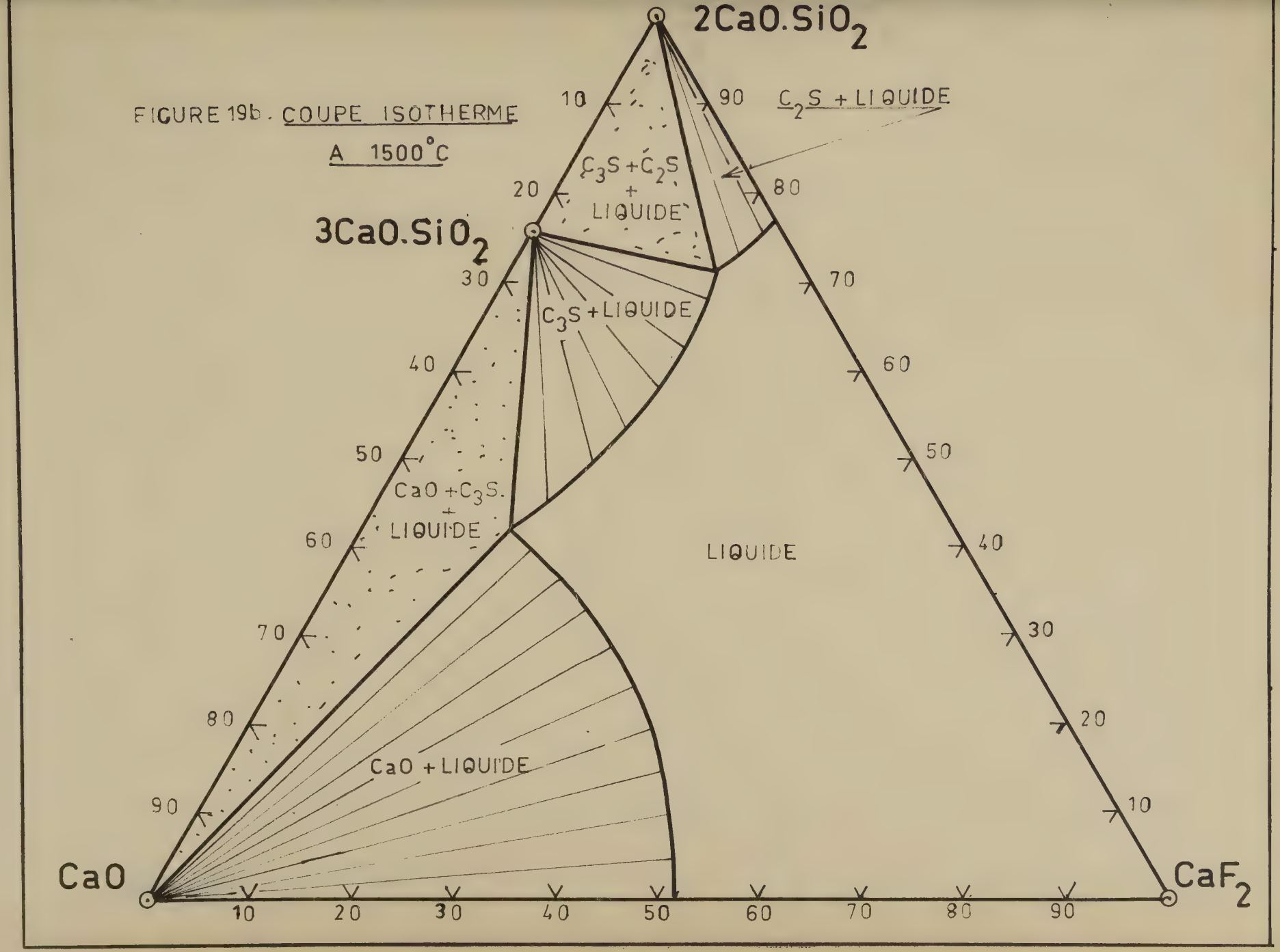
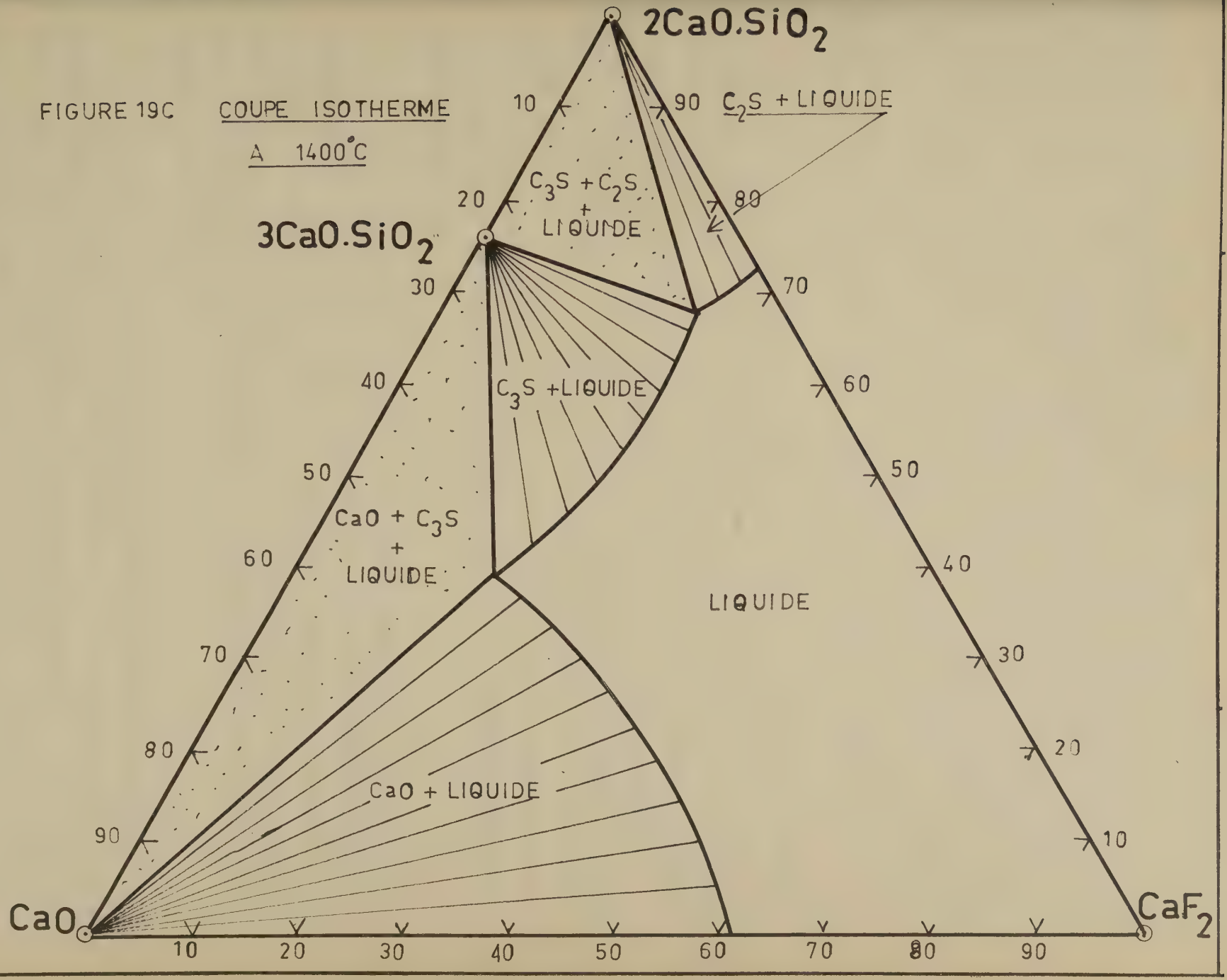


FIGURE 19b. COUPE ISOTHERME A 1500°C

FIGURE 19C COUPE ISOTHERME

A 1400°C



constituants, notamment l'alumine, présents dans le laitier doivent avoir un effet fondant important, la teneur de CaF_2 nécessaire pour une fusion complète de ce laitier sera alors plus faible). La dissolution de la chaux peut progresser très facilement à la surface du liquidus de 3 $CaO.SiO_2$, le laitier devenant ultra-basique, jusqu'à l'intersection des surfaces de 3 $CaO.SiO_2$ et CaO. Pour dissoudre encore plus de CaO (et cette fois comme CaO et non comme 3 $CaO.SiO_2$) il faut augmenter beaucoup la température d'opération ou bien augmenter la teneur en spathfluor. On peut considérer ce point comme la limite de solubilité de la chaux dans un laitier contenant un excès de CaO, de la silice et 17 % de CaF_2 à la température d'opération 1600° C.

On doit pourtant noter que l'effet fluidifiant du spathfluor sur la chaux (voir binaire CaO-CaF_2) n'est pas très important. L'eutectique entre CaO et CaF_2 se trouve du côté de CaF_2, et à 1600° C, pour dissoudre 55 % de chaux, on doit ajouter environ 45 % de spathfluor. Dans le diagramme ternaire CaO-CaF_2-2 $CaO.SiO_2$ la température du liquidus monte très vite dès qu'on entre dans le domaine primaire de la chaux. Le spathfluor n'a pas un effet fondant aussi grand dans ce domaine que dans le domaine où se trouvent les silicates de calcium. Comme l'activité de la chaux dans un laitier liquide est d'autant plus grande qu'il contient plus de chaux non combinée, on peut dire qu'à cet égard une petite quantité de CaF_2 ne peut pas avoir un effet très important.

Le laitier idéal avec un fort pouvoir désulfurant sera un laitier dont la composition se trouvera sur le binaire CaO-CaF_2. Ces types de laitiers sont utilisés à l'étranger, plus particulièrement en Allemagne (voir composition 2, tableau III). Le laitier n°2 contenant 55,05 % de chaux et 44,9 % de spathfluor (on a négligé les autres constituants) sera entièrement fondu et par conséquent exercera une action fortement désulfurante.

Cette discussion a été faite en supposant les conditions de mesure des liquidus comparables aux conditions industrielles. Or, ce n'est nullement le cas. Trois causes peuvent amener une perte de spathfluor, à savoir :

a) évaporation,

b) décomposition par la vapeur d'eau,

c) perte de CaF_2 sous forme de SiF_4 par réaction avec la silice.

et modifient les conditions réelles. La perte de fluor sous forme de SiF_4 peut rester faible à cause de la haute basicité du laitier mais l'évaporation et la décomposition en présence de vapeur d'eau seront très importantes. Le laitier formé instantanément après addition de CaF_2 correspond bien au diagramme, mais avec le temps le laitier perdra du CaF_2 et s'enrichira en chaux provenant de la décomposition de CaF_2 élevant ainsi la température du liquidus.

Deux autres conséquences indiquées par BAAK (5) de l'utilisation de CaF_2 sont :

a) en vertu de sa possibilité de réaction avec la vapeur d'eau de spathfluor peut éliminer l'eau du laitier fondu empêchant ainsi la dissolution de l'hydrogène dans le métal,

b) le HF formé par la décomposition de CaF_2 attaque facilement la superstructure de la silice, amenant une corrosion importante de la voûte.

Un autre fluorure qui est souvent utilisé comme fondant est la cryolithe (Na_3AlF_6). D'après la littérature ce composé ne réagit pas de la même façon que CaF_2 avec la vapeur d'eau. Aucune réaction avec la silice n'est indiquée. L'utilisation de la cryolithe à la place de sapthfluor est peut-être trop onéreuse. Mais il se peut qu'en utilisant de la cryolithe contenant une quantité de fluor équivalente à celle qui est introduite sous forme de spathfluor, on puisse obtenir un effet fluidifiant beaucoup plus important. Ce qui reviendrait à obtenir le même effet fluidifiant avec une plus faible quantité de cryolithe.

A cet égard une étude du diagramme binaire Na_3AlF_6-CaO peut être utile (ce diagramme n'a pas été publié).

9. APPLICATION DU SYSTEME $CaO-CaF_2-2\ CaO.SiO_2$ DANS LA CUISSON DU CIMENT PORTLAND

Les composés constituant le ciment Portland sont :

$3\ CaO.SiO_2$	(C_3S)
$2\ CaO.SiO_2$	(C_2S)
$3\ CaO.Al_2O_3$	(C_3A)
$5\ CaO_3Al_2O_3$	(C_5A_3)
$4\ CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3$	(C_4AF)
CaO libre, MgO et gypse	

C_3S et C_2S sont les composés qui donnent au ciment ses propriétés hydrauliques. C_3S a toutes les propriétés essentielles du ciment Portland et C_3S pur serait un ciment idéal mais sa fabrication est trop onéreuse. C_3S fait prise rapidement, acquiert un durcissement final en quelques heures et montre une parfaite stabilité de volume.

La prise et le durcissement de C_2S α et β ne se manifestent qu'après un certain temps.

C_2S γ ne fait pas prise ni ne durcit après mélange avec l'eau. La transformation $\beta \longrightarrow \gamma$ provoque l'empoussiérage bien connu pendant la fabrication du ciment Portland.

Les propriétés hydrauliques de C_3A, C_5A_3, C_4AF et de C_2F sont discutables et peut-être ne contribuent-ils en rien au durcissement permanent du ciment Portland.

CaO libre n'est pas souhaitable dans le ciment Portland parce qu'il provoque, par hydratation, une variation du volume de béton et par conséquent des défauts.

On peut donc voir que pour fabriquer un bon ciment il faut produire la plus grande quantité de C_3S possible, conserver le C_2S dans sa forme α ou β et avoir une teneur minimale en CaO libre.

La haute température nécessaire pour fabriquer C_2S et C_3S à l'exclusion des autres composés non hydrauliques et la lenteur avec laquelle s'achève la réaction $CaO + C_2S \longrightarrow C_3S$ rendent l'opération impraticable. Al_2O_3 et Fe_2O_3 présents dans les matières premières agissent comme fondants en abaissant la température de fusion.

L'influence favorable de CaF_2 sur la cuisson du ciment Portland fut étudiée par plusieurs expérimentateurs. Si nous considérons la partie du système $CaO-SiO_2$ dans laquelle se trouvent C_2S et C_3S nous pouvons comprendre l'effet de CaF_2 sur la fabrication de ces composés en étudiant le système $CaO-2\ CaO.SiO_2-CaF_2$. Ici, comme dans le cas des laitiers nous n'avons pas tenu compte de l'influence des constituants mineurs contribuant uniquement à abaisser la température du liquidus.

Par le travail d'EITEL on sait que la température la plus basse de formation de liquide est 1230º C et que la zone de C_3S primaire est très étroite et a la forme d'un croissant. Il existe un point invariant "G" à 1250º C où s'effectue la décomposition de C_3S en C_2S et CaO, et à l'eutectique, CaO apparaît comme une des trois phases à savoir CaO, C_2S et CaF_2.

Le présent travail montre que la température la plus basse de formation de liquide est 1104º C (une différence d'environ 130º C avec le résultat d'EITEL), la zone de cristallisation de C_3S est vaste et celle de CaO réduite.

On dessine sur le diagramme les limites des teneurs en C_3S (pas plus de 70 %) et de C_2S (pas plus de 60 %) en prenant une teneur en CaF_2 comprise entre 0 et 15 % (le CaF_2 utilisé actuellement fait environ 1 % de la charge totale). Alors la zone propre à la fabrication du ciment se situe dans la partie en pointillé du diagramme (voir fig.20). La température de cuisson est d'environ 1600º C dans la zone la plus chaude du four rotatif (voir coupe à 1600º C, fig.19).

Sur cette figure on voit que la zone dessinée est entièrement dans le domaine de cristallisation primaire de C_2S et de C_3S. Il n'y a aucune partie de cette zone qui se situe dans le domaine de CaO primaire.

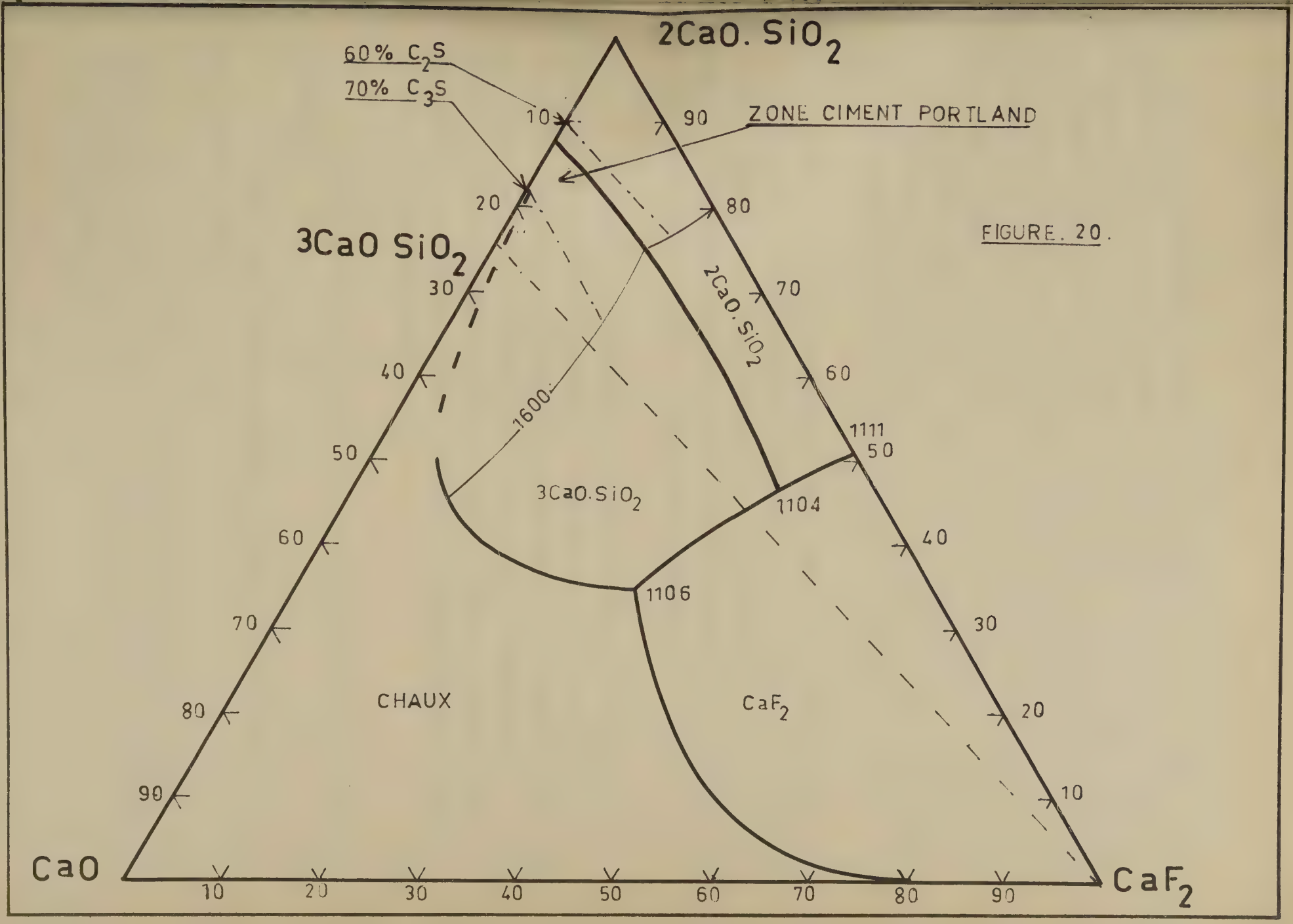

2CaO. SiO2
60% C2S
70% C3S
ZONE CIMENT PORTLAND
3CaO SiO2
2CaO.SiO2
1600
1111
1104
1106
3CaO.SiO2
CHAUX
CaF2
CaO
CaF2
10
20
30
40
50
60
70
80
90

FIGURE. 20.

Ces compositions à 1600º C, une fois l'équilibre atteint, donneront des cristaux de C_3S ou de C_2S et déposeront pendant le refroidissement C_3S et C_2S et finalement C_3S, C_2S et CaF_2 à l'exclusion de CaO. Ceci est un fait d'une importance primordiale pour la cuisson du ciment Portland. Seules les compositions qui sont situées à gauche de la ligne de conjugaison C_3S-CaF_2 formeront CaO libre après refroidissement, mais comme la limite de composition du ciment Portland est loin de cette ligne vers le sommet C_2S cette condition ne peut se produire que par un mauvais dosage des matières premières. Si par hasard, par un mauvais ajustement, la composition de la charge se trouve à gauche de la ligne de conjugaison CaF_2-C_3S, une cuisson même très soignée, ne peut pas éliminer complètement le CaO libre.

Au cours des expériences faites avec le diagramme CaO-CaF_2-2 $CaO.SiO_2$ on a montré que la température de décomposition ($C_3S \longrightarrow C_2S + CaO$) en présence de CaF_2 est de 880º C et que la réaction de C_2S et CaO donnant C_3S a lieu à 1030º C. Cette dernière température étant plus basse que la température de l'eutectique, aucun cristal de CaO n'apparaît avant la solidification complète.

Au contraire CaF_2 accélère la vitesse de décomposition de C_3S de telle façon que la réaction est observable dans un essai d'A.T.D. (rappelons que la décomposition de C_3S sans catalyseur n'est pas observable dans un essai d'A.T.D.). En outre CaF_2 favorise la transformation de C_2S en sa forme non hydraulique γ. Pour éviter ces deux effets néfastes de CaF_2 il suffit de refroidir le produit assez brutalement à partir de la température eutectique. Le C_3S sera présent à la température ordinaire comme phase métastable.

L'effet favorable de CaF_2 sur la cuisson du ciment Portland est résumé ci-dessous :

a) CaF_2 élargit beaucoup le domaine de cristallisation primaire de C_3S dans le système CaO-CaF_2-C_2S,

b) la présence de CaF_2 dans un mélange de CaO et SiO_2 ayant la composition du ciment Portland peut donner à la température de cuisson les composés C_3S et C_2S à l'exclusion de CaO libre,

c) CaF_2 abaisse la température de formation du liquide jusqu'à 1104º C. Le liquide formé à cette basse température favorise la combinaison de CaO et de SiO_2,

d) CaF_2 abaisse la température de décomposition de C_3S à 880º C éliminant ainsi le point invariant non eutectique "G" (voir diagramme d'EITEL)et faisant apparaître un point eutectique E_1 où C_3S, C_2S et CaF_2 cristallisent à l'exclusion de CaO,

e) CaF_2 (d'une teneur inférieure à 0,7 %) abaisse la viscosité du liquide formé à la température de cuisson et permet aux réactions d'atteindre leur équilibre ou du moins d'en approcher suffisamment.

Compte tenu de la haute basicité du ciment Portland, la perte en CaF_2 par formation de SiF_4 sera faible. Comme dans le cas des laitiers basiques, la décomposition de CaF_2 par la vapeur d'eau et la perte par évaporation seront importantes. NAGAI a montré que 75 à 80 % du CaF_2 ajouté dans les matières premières restent dans le produit final.

Parmi les autres fluorures $MgSiF_6$ se révèle comme particulièrement efficace pour l'élimination complète de CaO libre et l'augmentation de la proportion de C_3S. Contrairement au CaF_2 il ne provoque pas la transformation $\beta - \gamma$ de C_2S.

La cryolithe réagit de la même façon que CaF_2 avec un effet de fondant plus important que celui de CaF_2.

CONCLUSIONS.

(1) Trois causes possibles d'une évolution, à haute température, des laitiers contenant CaF_2 sont : l'hydrolyse de CaF_2, sa réaction avec la silice et son évaporation.

(2) Pour empêcher l'évolution de ces mélanges un nouveau dispositif est adopté pour effectuer l'analyse thermique différentielle dans une capsule de platine (ou de platine 20 % rhodium) fermée hermétiquement par soudage. Ce dispositif permet de travailler dans un milieu fermé ou dans une atmosphère controlée. On peut également travailler avec des matières volatiles.

La méthode classique de trempe est utilisée pour quelques compositions pour lesquelles la mesure du liquidus n'est pas possible par ATD.

(3) Le diagramme ternaire $CaO-CaF_2-2\ CaO\ SiO_2$ est établi entièrement. Les mesures permettent de supposer l'absence d'un composé ternaire dans ce système. Il y a quatre domaines de cristallisation primaires : CaO, CaF_2, $2\ CaO\ SiO_2$ et $3\ CaO\ SiO_2$ respectivement et deux eutectiques ternaires (à 1104º C et 1106º C).

(4) Les écarts de température entre les deux eutectiques ternaires et leur différence avec l'eutectique de la coupe binaire CaF_2 - $2\ CaO\ SiO_2$ sont très faibles. Sauf dans le domaine correspondant à CaO primaire les surfaces voisines sont en pente douce.

(5) Les systèmes binaires :

(a) $CaO - CaF_2$

(b) $CaF_2 - 2\ CaO\ SiO_2$

(c) $CaF_2 - 3\ CaO\ SiO_2$

sont tracés.

(6) A l'aide de l'étude de OL'SHANSKII sur la lacune de miscibilité dans le système $CaO - CaF_2 - SiO_2$, grâce au présent travail et aux quelques mesures sur le système $CaF_2 - CaO\ SiO_2$ on trace le diagramme ternaire $CaO - CaF_2 - SiO_2$.

(7) Dans les systèmes ternaires contenant SiO_2 le domaine de non miscibilité à l'état liquide est le plus souvent confiné au voisinage du sommet SiO_2. Dans le présent diagramme on voit que ce domaine à deux phase liquides est fortement élargi par la présence de CaF_2.

(8) La décomposition de 3 CaO SiO_2 à haute température (2070º) est vérifiée.

(9) Après avoir vérifié la décomposition de 3 CaO SiO_2 en 2 CaO SiO_2 et CaO entre 1000º - 1400º C on montre qu'en présence de CaF_2 la limite d'instabilité à basse température de 3 CaO SiO_2 est située entre 880º C et 1030º C. Plus probablement la formation de cristaux mixtes entre 3 CaO SiO_2 et CaF_2 (à faible teneur : 2 %) provoque cet abaissement de limite d'instabilité.

(10) On procède à l'étude des phases à l'aide d'un microscope pétrographique et par rayons X.

(11) Un calcul obtenu à partir de l'abaissement du point de fusion de CaF_2 par addition de silicate de calcium montre que le rapport : moles de silicate de calcium effectivement ajouté sur moles de silicate de calcium agissant en solution est toujours inférieur à l'unité. D'autre part le fait que SiF_4 se forme dans un mélange contenant CaF_2 et la silice est aussi un argument en faveur de l'hypothèse concernant l'attaque des liaisons Si-O - Si par l'ion fluor.

(12) On discute l'application de ce diagramme concernant particulièrement les aciéries basiques et les cimenteries.

(13) On donne les projections horizontales du diagramme ternaire CaO - CaF_2 - 2 CaO SiO_2 à 1600º C, 1500º C, 1400º C.

(14) Les mélanges contenant CaF_2, aussi bien que les mélanges contenant des fluorures d'autres métaux (les halogénures en général) sont susceptibles d'une évolution à haute température à cause d'une décomposition en présence de la vapeur d'eau et en présence de la silice, et d'une évaporation de fluorure. La tendance de cette évolution d'un mélange contenant un fluorure de métal donné suit l'ordre suivant :

$$CuF_2 > FeF_3 > AgF > FeF_2 > CrF_3 > ZnF_2 > NiF_2$$

$$CoF_2 > CdF_2 > PbF_2 > MnF_2 > MgF_2 > CaF_2 > BaF_2$$

Les méthodes utilisées antérieurement pour l'étude des diagrammes de phases des systèmes contenant les fluorures des métaux ont été analysées et on aperçoit que sauf quelques études récentes la plupart ne tenaient pas compte de l'évolution des mélanges contenant des fluorures de métaux.

Quand on se sert d'un diagramme d'état d'un système contenant des fluorures de métaux il faut donc accepter les résultats sous certaines réserves, et une vérification de quelques compositions peut être utile.

R E F E R E N C E S

1 - EITEL (W.) Zement, (1938), 455 - 459 ; 469 - 72.

2 - CARLSON (E.T.) Bur. Std. Jr. Res. (1931), 7, 893-902.

3 - BAAK (T.) Acta. Chem. Scand. (1954) 8, 9, 1727.

4 - BAAK (T.) et OLANDER (E.) Acta Chem. Scand. (1955) 9, 8, 1350-1354.

5 - BAAK (T.) The action of CaF_2 in slags, Physical Chem. of Steelmaking, Proc. Dedham Mass. (1956).

6 - OELSEN (W.) MAETZ (H.) Mit. Kw. Inst. fur Eisenforchung. (1941) 23, 195.

7 - BUDNIKOV et TRESVIATSKII. Doklady. Akad. Nauk SSSR. (1953) 89 - 479 - 82.

8 - (a) OL'SHANSKII (Ya.I.) Doklady Akad. Nauk SSSR. (1957) 114, 1246-9.

(b) YERSHOVA et OL'SHANSKII. Geokhimya (1958) No. 2, 144 - 154.

9 - GREIGE (J.W.) Am. Jr, of Sc. (1927) 13, 1-44, 133 - 154.

10 - DOMANGE (L.) Comp. rendu (1936) 202, 176-7.
Ann. Chim. (1937) 7, 225 - 97.

11 - NIKAILOV. Izvest. Vostoch Filailov. Akad. Nauk SSSR. (1957) 9, 64 - 8.

12 - (a) CAVALIER (G.) Bull. Am. Ceram. Soc. (1960) 39, 3.

(b) CAVALIER (G.) Electronique industrielle. (1958) 20, 2 - 7.

13 - WHITE (A.H.) Ind. Eng. Chem., (1909) 1, 1, 5 - 11.

14 - KUMAR, WARD et WILLIAMS. Conference Faraday Society, (Sept. 1961).

15 - RUFF (O.) Z. Anorg. Alleg. Chem. (1934), 219, 376 - 81.

16 - BADGER (A.E.) et PITMAN. Ceramic Inds. (1937), 28, 218.

17 - RANKIN (G.A.), WRIGHT (F.E.) Am. J. Sc. (1915), 39, 1 - 79.

18 - WELCH. J. Sc. Instruments (1954), 31, 458 - 462.

19 - WELCH et GUTT. J. Am. Ceram. Soc. (1959) 42, 1, 11 - 15.

20 - BALDWIN (B.G.) J. Iron and Steel Inst. (1957) 186, 388.

21 - NAYLOR (B.F.) J. Am. Chem. Soc. (1945), 67, 150.

22 - Mc. CAUCHEY, KAUTZ, WELLS. Am. Mineralogist (1948) 33, 200.

23 - ZWADSKII et GOTTLIEB. Bull. Intern. Acad. Polon. Scil, Class Sci. Math. Nat. Serie A. (1948) 1940, 32 -34.

24 - HANSEN. J. Am. Cer. Soc. (1928) 11, 68.
PC AF (Papier 12).

25 - LEA (F.M.) PARKER (T.W.) Phil Trans. Roy. Soc. London (1934) A 234, 731,1-41.

26 - KARANDEEFF. J. Anorg. Chem. (1910) 68, 188.

27 - INSLEY (H.) Microscopy of Ceramics and Cements (A.P.)

28 - RIGBY. Thin section minerology of ceramic materials.

29 - VOLKONSKII. Proc. Symp. Chem. Cement Trudy Soveschaniya Khim.Tsementa Sci. Technol. Soc. Ind. Building materials (1956) Moscow, PP 83 - 92.

30 - BREDIG. J. Am. Cer. Soc. (1950) 33, 6, 188 - 192.

31 - KOZAKEVITCH (P.) Revue Met. (1954) 51, 8, 569 - 587.

32 - BOCKRIS J O'M et LOWE (D.C.) Proc. Royal Soc. Lond. (1954) A, 226, 431.

33 - URBAIN (G.) Pomiary Automatika Kontrola (1960) 2, 76 - 80.

34 - PORTER, BERNARD et BROWN. J. Am. Cer. Soc. (Janvier 1962)

35 - INSLEY (H.) Symp. Portland Cement, Lond. (1952) 174.

36 - ENDELL et HENDRIKX. Zement, (1942) 31, 457, 416.

37 - KELLEY (K.K.) Contribution to the data on theoretical metallurgy XIII. US. Bur. Mines Bull., (1960) N° 584, 232 pages.

ANNEXE

DOSAGE DU FLUOR

Le fluor après séparation par distillation de l'acide fluosilicique (*), est dosé photocolorimétriquement par destruction du complexe coloré titane-acide-chromotropique.

REACTIFS

1) Solution de soude N/10

2) Phenolphtaleine, solution à 0,1 % dans l'alcool

3) Acide sulfurique d = 1,50

Quantité nécessaire pour un essai :

- acide sulfurique d = 1,83 : 600 g
- eau distillée : 400 g

Vérifier et corriger la densité si nécessaire

4) Solution de titane

Peser très exactement 0,834 g de TiO_2 chimiquement pur et sec. Les introduire dans un creuset de platine et fondre avec la plus petite quantité possible de pyrosulfate de potassium. Laisser refroidir. Désagréger la masse obtenue dans un becher de 500 ml avec 200 ml d'eau et 80 ml d'acide sulfurique d = 1,83. Chauffer pour obtenir une dissolution complète. Laisser refroidir.

Transvaser dans une fiole jaugée de 1000 ml et compléter au trait de jauge avec de l'eau. Homogénéiser.

5) Acide chromotropique solution à 1 %.

Dissoudre 1 g d'acide chromotropique dans un peu d'eau. Filtrer dans une fiole jaugée de 100 ml ; laver à l'eau. Ajouter une pointe de spatule de sulfite de sodium. Ajuster au volume, homogénéiser.

Cette solution peut se conserver deux jours à l'abri de la lumière.

6) Solution tampon pH = 2,9 fraîchement préparée

Dissoudre, d'une part 236 g d'acide monochloracetique dans 300 à 400 ml d'eau, d'autre part 50 g de soude en pastilles dans 300 à 400 ml d'eau.

Mélanger les deux solutions. Compléter à 1000 ml en fiole jaugée avec de l'eau. Homogénéiser.

7) Solution de titane acide chromotropique à préparer au moment de l'emploi :

(*) A. CUNTZ et ARENE - Appareillage de distillation, Chimie Analytique (1957), 39, p. 260-262.

- solution de titane à 5 mg/ml 2 ml
- solution d'acide chromotropique à 1 % 10 ml
- solution tampon pH 2,9 25 ml
- eau q.s.p. 100 ml

8) Solution étalon de fluor

- solution mère : peser 0,5526 g de fluorure de sodium sec, dissoudre dans l'eau. Transvaser dans une fiole jaugée de 1000 ml. Amener au trait de jauge avec de l'eau. Homogénéiser.

- solution d'étalonnage : au moment de l'emploi prélever exactement 10 ml de la solution mère, les introduire dans une fiole jaugée de 100 ml. Compléter au trait de jauge avec de l'eau. Homogénéiser.

1 ml de cette solution contient 0,025 mg de fluor.

MODE OPERATOIRE

Distillation

Prise d'essai : 50 mg de laitier finement broyé.

Introduire la prise d'essai avec 200 mg de quartz broyé dans le récipient intérieur de l'appareil à distiller. Ajouter 40 ml d'acide sulfurique d = 1,50.

Chauffer à l'ébullition le bain d'acide sulfurique d = 1,50 et recueillir environ 100 ml de distillat dans une fiole jaugée de 125 ml. La distillation doit être effectuée dans un intervalle de temps de 20 à 30 mn.

Neutraliser le distillat avec de la soude N/10 en présence de phenolphtaleine. La quantité de soude ne doit pas dépasser 5 ml.

Compléter exactement à 125 ml avec de l'eau. Homogénéiser.

Colorimétrie

Prise d'essai : teneurs en fluor inférieures ou égales à 2 % : 10 mg de laitier soit 25 ml du distillat dilué à 125 ml.

Essai coloré : dans une fiole jaugée de 100 ml introduire :
- la prise d'essai,
- de l'eau distillée pour amener le volume à 75 ml environ,
- 20 ml de la solution de titane-acide chromotropique.

Compléter à 100 ml avec de l'eau ; homogénéiser.

Attendre 10 mn avant de photométrer.

Par ailleurs pour chaque série d'essais procéder dans les mêmes conditions à un essai à blanc en introduisant dans une fiole jaugée de 100 ml, 20 ml de la solution de titane-acide-chromotropique. Amener au trait de jauge avec de l'eau distillée.

Mesurer la différence de densité optique entre l'essai coloré et l'essai à blanc à 470 millimicrons en cuve de 4 cm d'épaisseur.

Les essais colorés étant moins absorbants que l'essai à blanc (point 0 de l'étalonnage) on pourra régler le photocolorimètre à la division 100 sur le point .

ETALONNAGE

Dans une série de fioles de 100 ml introduire dans l'ordre :

0 - 2 - 4 - 6 - 8 - 10 ml de la solution de fluor à 0,025 mg/ml soit, 0 - 0,5 - 1 - 1,5 - 2 - 2,5 % de fluor pour une prise d'essai de 10 mg.

Diluer avec de l'eau distillée à 75 ml environ.

Puis ajouter dans chaque fiole 20 ml de la solution de titane-acide chromotropique.

Compléter à 100 ml avec de l'eau.

Attendre 10 mn et photométrer dans les conditions indiquées au mode opératoire. Tracer la courbe d'étalonnage. Au cours de chaque série d'essais vérifier quelques points de cet étalonnage, et le rectifier si nécessaire.

Photo 1a. Formation de silicate de calcium dans un mélange de CaF_2 et SiO_2 à 1450°C.

Nicols croisés

X 2400

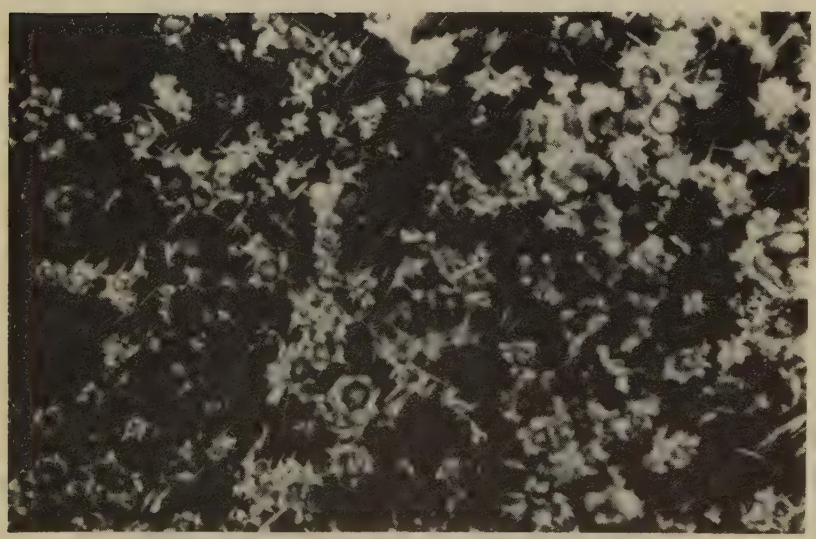


Photo 1b. Grain de CaO qui a subi le test de White. Nicols croisés.

X 1080

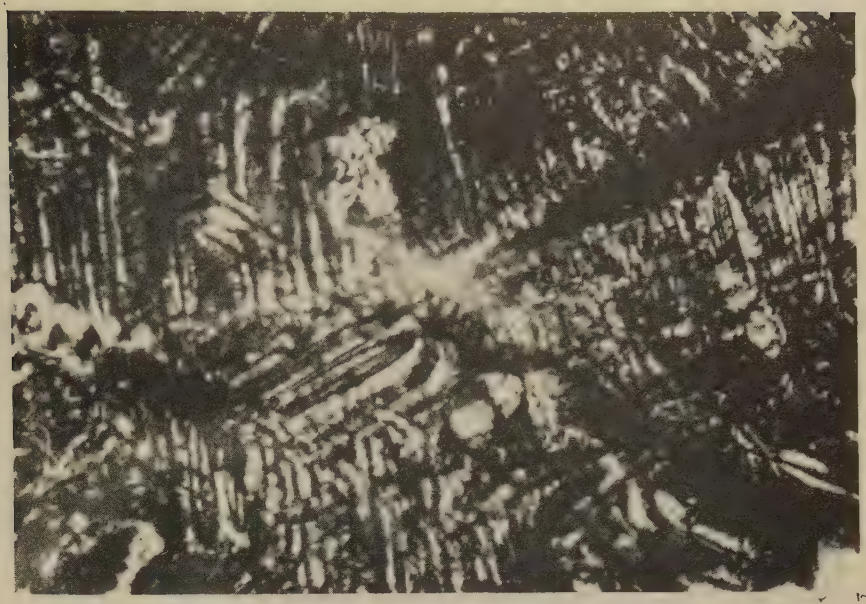


Photo 2. Composition M_3 . Cristallisation près d'eutectique.

X 240

Photo 3. Composition $M_{4,5}$. Cristaux primaires de CaO. Grain de CaO et CaF_2 . Cristallisation eutectique.

X 240

Photo 4. Composition B_{11}

Cristallisation fine d'eutectique
Nicols croisés

X 240

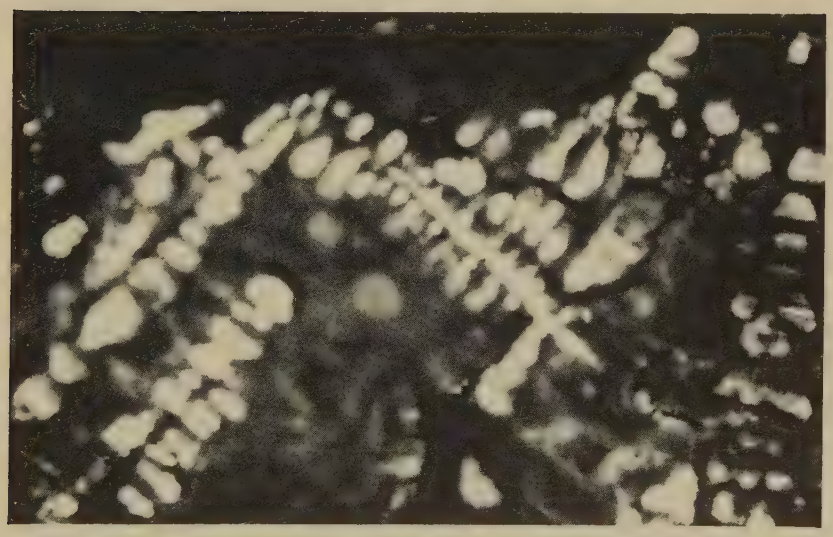


Photo 5. Composition B_{13}

Cristaux primaires de $2CaO.SiO_2$ dans une masse de cristallisation eutectique.
Nicols croisés

X 240

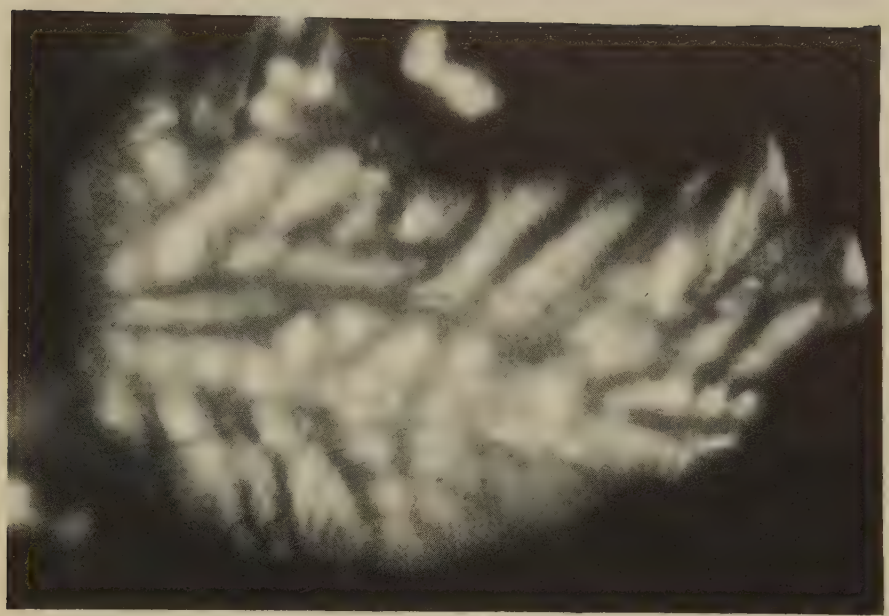


Photo 6. Composition B_{16}
Cristaux de α' 2 CaO SiO_2 avec fort biréfringence et montrant le maclage.
Nicols croisés.

X 2400

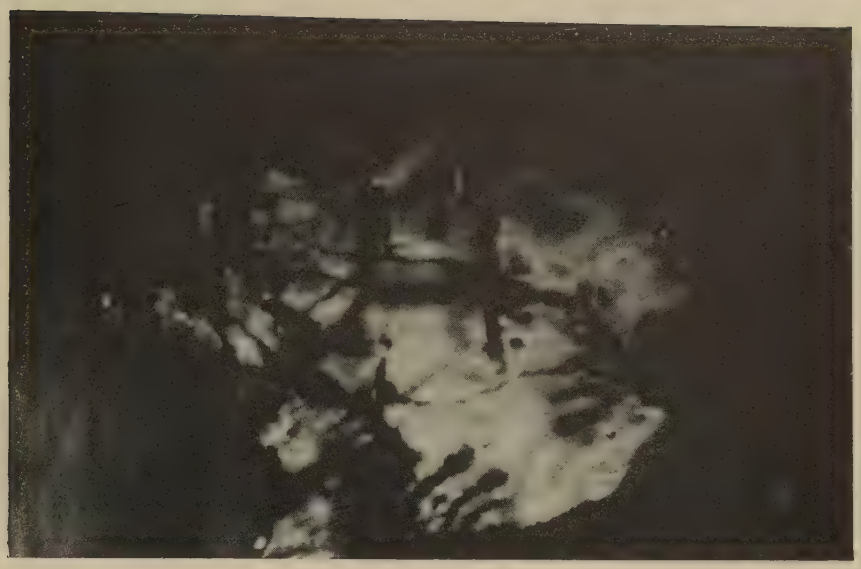


Photo 7. Composition F_7
Dendrite isotrope de CaF_2 dans une masse eutectique
Nicols croisés.
X 240

Photo 8. Composition F_9
Cristaux primaires de CaF_2 dans une masse eutectique.
Composition près d'eutectique
X 1080

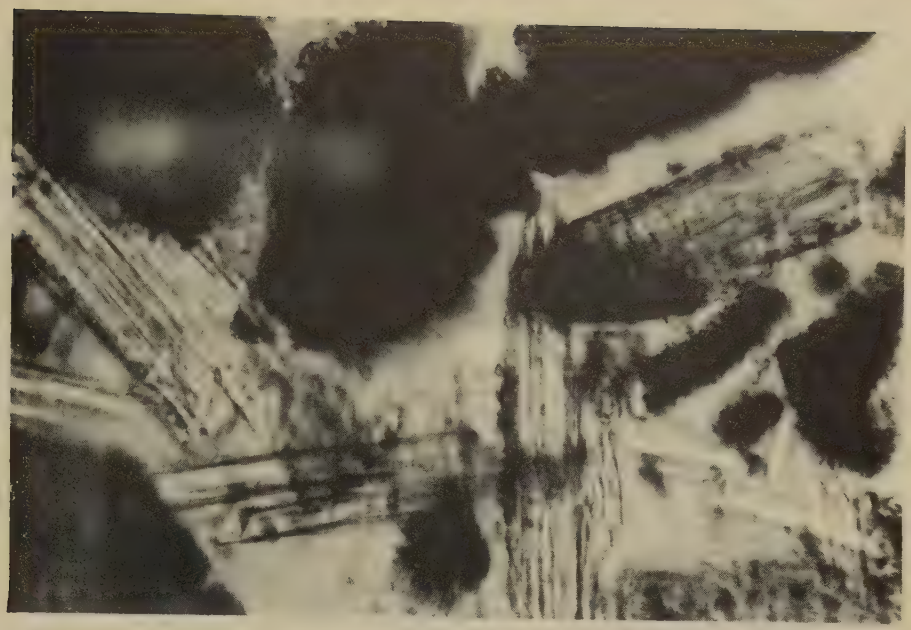


Photo 9a. Composition F_{12}
Cristaux primaires de $3CaO\ SiO_2$
cristallisation fine d'eutectique.
X 1080

Photo 9b. Composition T_{10}
Cristaux primaires de $3CaO\ SiO_2$ dans une masse de cristallisation eutectique
Nicols croisés.
X 1080

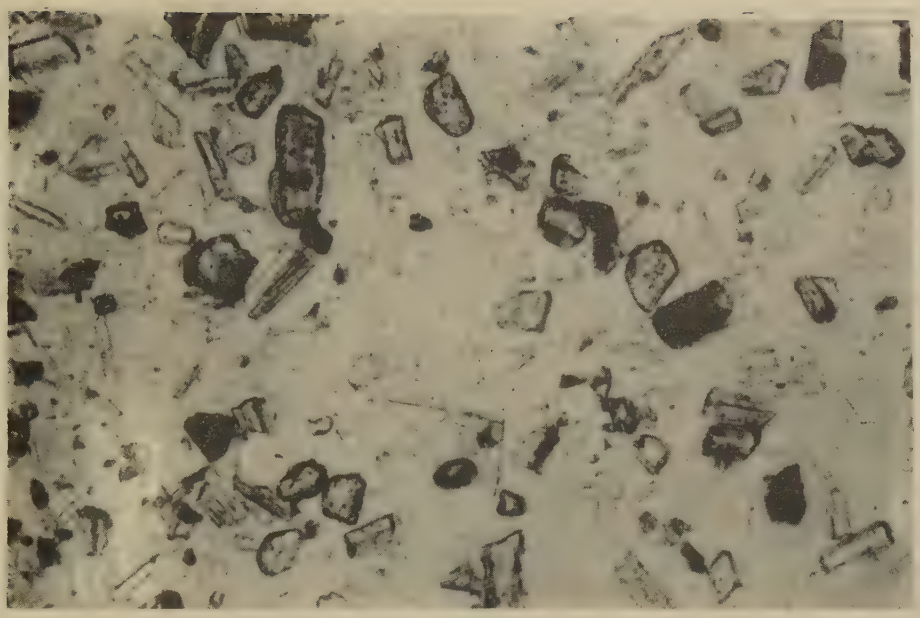


Photo 10. Composition R_{14}
Cristaux primaires de 2 CaO SiO_2
(γ') et (γ)
X 240

Photo 11. Composition R_{14}
Cristaux primaires de γ' 2 CaO SiO_2
Nicols croisés.
X 1080

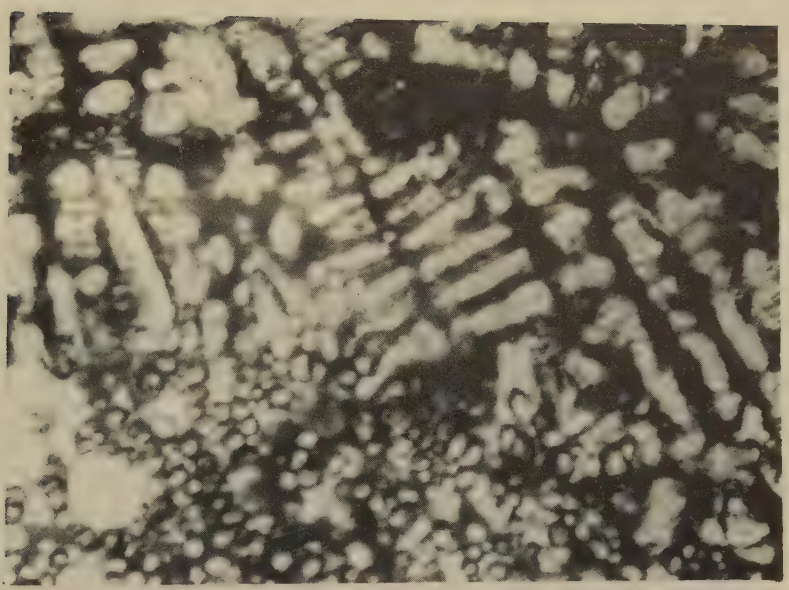


Photo 12. Composition S_2 .
Dendrites isotropes de CaF_2
Grain de CaO, CaF_2 etc,
cristallisation secondaire
X 240

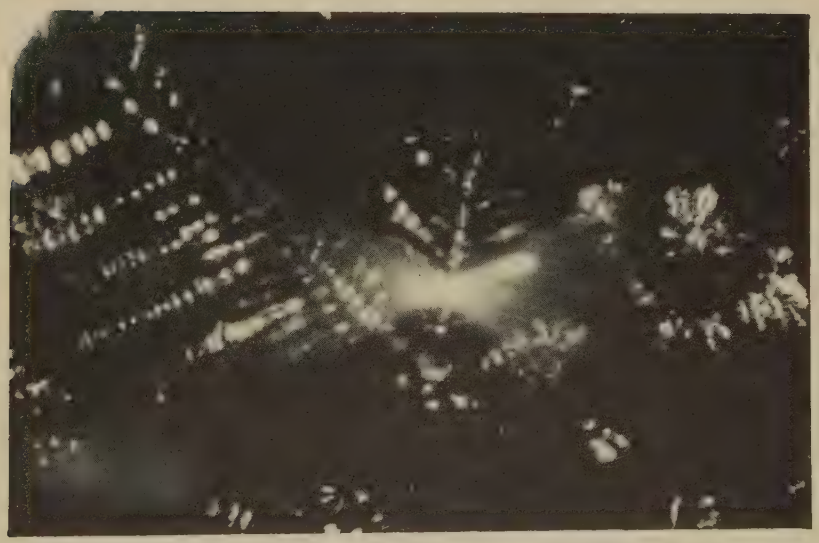


Photo 13. Dendrite de CaF_2 , dans une masse
de cristallisation eutectique.
Composition T_6
X 240

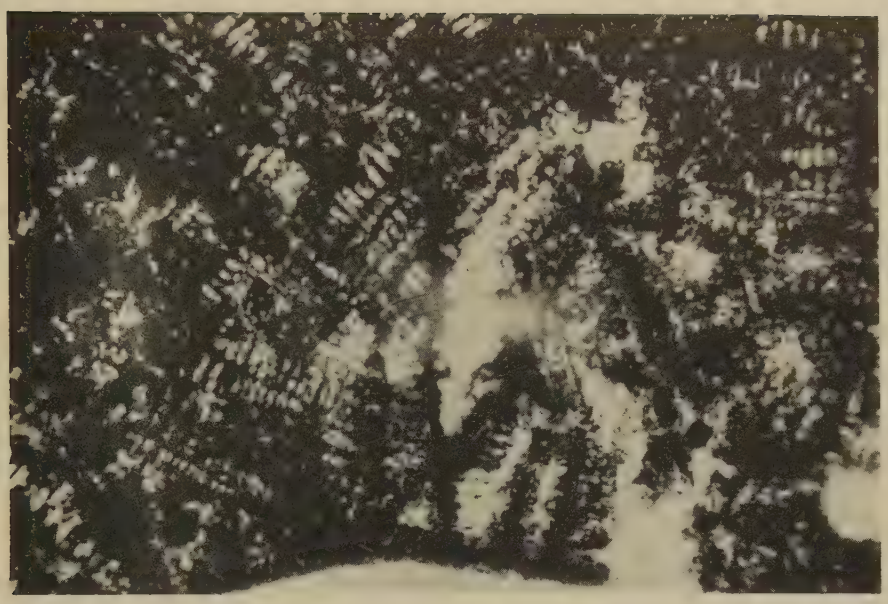


Photo 14. Composition H_2
Cristallisation de CaF_2 et CaO, tous les deux dans leurs formes primaires.
X 240

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

"STRUCTURE DE SILICATE A L'ETAT LIQUIDE".

Vu et approuvé :

Paris, le 29 Mai 1962

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Marc ZAMANSKY

VU

et Permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie

de Paris,

Jean ROCHE